

تطور كميات المتفاعلات و النواتج خلال تحول كيميائي

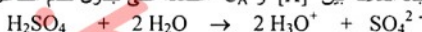
الكفاءات المستهدفة :

- تتعلمون في هذه الوحدة :
- كيفية التمييز بين التحولات الكيميائية السريعة والتحولات الكيميائية البطيئة ؛
- مفهوم السرعة الحجمية للتفاعل وتوظيفه ؛
- مفهوم زمن نصف التفاعل وأهميته ؛
- كيفية اختيار العوامل الحركية لتسريع تحول كيميائي ؛
- التفسير المجري لتأثير العوامل الحركية ؛
- أهمية الوسيط .

ما تعرفت عليه سابقاً

التركيز المولي C_A (mol/L) للمذاب A : هو النسبة بين عدد مولات المذاب n_A (mol) في المحلول (بالمول) و حجم المحلول V (L) بالتر . أي : $C_A = n_A/V$.

التركيز المولي : هو النسبة بين عدد مولات الشاردة n_X (mol) في المحلول (بالمول) و حجم المحلول V (L) بالتر . أي : $[X] = n_X/V$. يمكن إيجاد العلاقة بين $[X]$ و C_A اعتماداً على جدول تقدم التفاعل :



النوع الكيميائي	H_2SO_4	$2 H_3O^+$	SO_4^{2-}
الكمية الابتدائية	n_0	0	0
الكمية بعد الانحلال	0	$2 n_0$	n_0

من الجدول لدينا : $C_A = n_0 / V$ و $[H_3O^+] = 2 \cdot n_0 / V$ و $[SO_4^{2-}] = n_0 / V$ و منه نجد : $[H_3O^+] = 2 \cdot C_A$ و $[SO_4^{2-}] = C_A$

العلاقة بين الكتلة و التركيز : : يمكن أن نكتب علاقة التركيز المولي بدلالة كتلة المذاب m و كتلته المولية M و حجم المحلول V بالعلاقة : $C_A = n/V = m/(M \cdot V)$ حيث : $n = m/M$

التركيز الكتلي C_m لمحلول : هو النسبة بين كتلة المادة المذابة m و حجم المحلول V (L) و نكتب : $C_m = m/V$ و تكون العلاقة بين التركيز المولي C و التركيز الكتلي C_m كما يلي : $C = C_m/M$

جدول تقدم التفاعل : $a A + b B \rightarrow c C + d D$

النواتج	المتفاعلات		التقدم	
	$a A + b B \rightarrow c C + d D$			معادلة التفاعل
0	$n_{i(A)}$	$n_{i(B)}$	0	الحالة الابتدائية
$c x$	$n_{i(A)} - a x$	$n_{i(B)} - b x$	x	الحالة الانتقالية
$d x_{max}$	$n_{i(A)} - a x_{max}$	$n_{i(B)} - b x_{max}$	x_{max}	الحالة النهائية

- يسمح التقدم x لتفاعل كيميائي (مقدراً بـ mol) بمتابعة تطور التحول الكيميائي .
- خلال تفاعل تام ، التقدم الأعظمي x_{max} يوافق الإخفاء الكلي للمفاعل المحد .

الناقلية : — تتعلق ناقلية محلول مائي بخصائص خلية القياس و الناقلية النوعية للمحلول : $G = \sigma \cdot S/L$

و نقدر الناقلية Siemens و رمزه S . حيث : S : سطح لبوسي الخلية و L : البعد بينهما و σ : الناقلية النوعية للمحلول .

— عبارة الناقلية النوعية σ للمحلول الحاوي على الشوارد الموجبة X^+ و الشوارد السالبة X^- تركيزهما $[X^+]$ و $[X^-]$ هي : $\sigma = \sum \lambda_i [X_i]$ ، حيث λ_{X^+} و λ_{X^-} : الناقلية النوعية المولية الشارديّة للشوارد X^+ و X^- .

- المعايرة : معايرة نوع كيميائي في محلول مائي هو تعيين تركيزه المولي في هذا المحلول .

— في عملية المعايرة وعند التكافؤ ، المتفاعل المعايير والمتفاعل المعايير يستهلك أحدهما أو كلاهما كلياً .

1 — تذكير بالثانيات Ox/Red الداخلة في تفاعل الأكسدة والإرجاع

نشاط :

ضع كمية من محلول نترات الفضة ($Ag^+ + NO_3^-$) ذي اللون الشفاف في كأس ثم ضع فيه قطعة نحاس و انتظر 10 دقائق .
— سجل ملاحظتك حول : لون المحلول و قطعة النحاس :

— نلاحظ ظهور اللون الأزرق في المحلول وكذلك ظهور اللون الفضي على قطعة النحاس .

— كيف تفسر هذه الملاحظات ؟

— الشوارد التي لونت المحلول بالأزرق هي شوارد النحاس Cu^{2+} مما يدل على تكون شوارد النحاس II و هي ناتجة عن أكسدة

النحاس حسب نصف المعادلة التالية : $Cu = Cu^{2+} + 2e^-$

— ظهور الراسب ذو اللون الفضي يدل على تكون معدن الفضة و هو ناتج عن إرجاع شوارد الفضة Ag^+ حسب نصف

المعادلة التالية : $Ag^+ + 1e^- = Ag$

— حدد النوع الكيميائي الذي يلعب دور المؤكسد و النوع الكيميائي الذي يلعب دور المرجع

— النوع الكيميائي الذي يلعب دور المؤكسد هو : شاردة الفضة Ag^+ لكونها اكتسبت إلكترونات واحدا خلال هذا التفاعل .

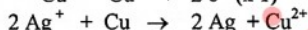
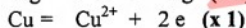
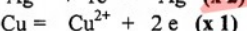
و النوع الكيميائي الذي يلعب دور المرجع هو : معدن النحاس Cu لكونه فقد إلكترونين خلال هذا التفاعل .

— ما هي الثانيات Ox/Red الداخلة في التفاعل ؟

— الثانيات Ox/Red الداخلة في هذا التفاعل : $Ag^+(aq)/Ag(s)$ و $Cu^{2+}(aq)/Cu(s)$

— اكتب معادلة التفاعل الأكسدة الإرجاعية بين هاذين الفردين .

— للحصول على التفاعل الأكسدة الإرجاعية نجمع المعادلتين النصفيتين :



— اكتب معادلة التفاعل الإجمالي المنمذج للتحويل الكيميائي الحادث

— معادلة التفاعل الإجمالي المنمذج للتحويل الكيميائي الحادث : $2AgNO_3 + Cu \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2Ag$

تعريف :

— نقول عن الجسم الذي فقد إلكترونات أو أكثر أنه تأكسد و نسميه مرجع و يدعى الجسم الناتج بالمؤكسد المرافق :



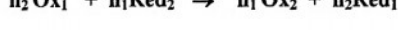
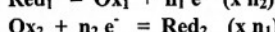
— نقول عن الجسم الذي اكتسب إلكترونات أو أكثر أنه أرجع و نسميه مؤكسد و يدعى الجسم الناتج بالمرجع المرافق :



— خلال تفاعل الأكسدة الإرجاعية تتدخل ثانيات Ox/Red حيث يحدث يحدث فيه انتقال إلكترونات بين المؤكسد و المرجع ،

تشارك في التفاعل الثانيات Ox_1/Red_1 و Ox_2/Red_2 حيث يتفاعل مؤكسد إحدى الثانيات مع مرجع الثانيية الأخرى .

— للحصول على التفاعل الأكسدة الإرجاعية نجمع المعادلتين النصفيتين :



تطبيق :

— اكتب معادلة تفاعل أكسدة إرجاعية بين شوارد البرمنغات MnO_4^- و شوارد الحديد الثاني Fe^{2+} في وسط حمضي .

— علما أن الثانيات الداخلتان في التفاعل هي : $MnO_4^-(aq)/Mn^{2+}(aq)$ و $Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)$.

— الحل : الفردين المتفاعلتين هما : المؤكسد $MnO_4^-(aq)$ و المرجع $Fe^{2+}(aq)$.

— نكتب نصفي معادلتى أكسدة — إرجاع الموائعتين للثانيات :

بالنسبة للثانية $MnO_4^-(aq)/Mn^{2+}(aq)$: لكتابة المعادلة الموافقة لهذه الثانية نتبع الخطوات التالية :

1— $MnO_4^-(aq) = Mn^{2+}(aq)$. 2— نوازن عنصر المنغنيز بين المؤكسد و المرجع :

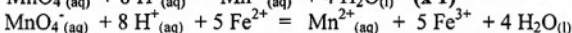
3— نوازن عنصر الأكسجين بإضافة الماء H_2O :

4— نوازن عنصر الهيدروجين بإضافة شوارد H^+ الأتية من الحمض :

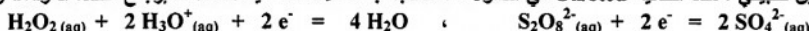
5— نوازن الشحنات بإضافة إلكترونات :

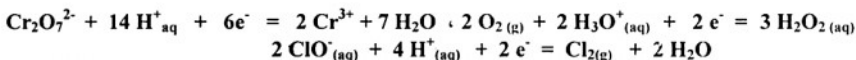
— نتبع نفس الخطوات السابقة لكتابة معادلة الثانية $Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)$:

— للحصول على تفاعل الأكسدة الإرجاعية ، نجمع المعادلتين النصفيتين :



تمرين تطبيقي : حدد الثانية Ox/Red في التحولات المنمذجة بالمعادلات النصفية أكسدة — إرجاع محددا المؤكسد و المرجع .





الحل :

المؤكسد	المرجع	التثائية Ox/Red	المعادلة النصفية
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})$	$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) / \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = 2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	H_2O	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+_{\text{(aq)}} + 2 \text{e}^- = 4 \text{H}_2\text{O}$
$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	$\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	$2 \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+_{\text{(aq)}} + 2 \text{e}^- = 3 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Cr^{3+}	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+_{\text{aq}} + 6 \text{e}^- = 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$
$\text{ClO}^-_{\text{(aq)}}$	$\text{Cl}_{2(\text{g})}$	$\text{ClO}^-_{\text{(aq)}} / \text{Cl}_{2(\text{g})}$	$2 \text{ClO}^-_{\text{(aq)}} + 4 \text{H}^+_{\text{(aq)}} + 2 \text{e}^- = \text{Cl}_{2(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O}$

2- التحولات السريعة و التحولات البطيئة

A. التحولات السريعة

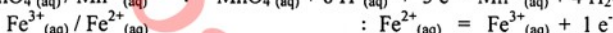
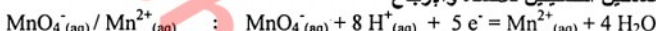
نشاط :

نسكب تدريجيا محلولاً من برمنغنات البوتاسيوم على محلول من كبريتات الحديد (II) المحمض . نلاحظ أن اللون البنفسجي لمحلول البرمنغنات يزول عند لحظة تماس المحلولين مباشرة .

— بماذا تفسر زوال اللون البنفسجي ؟ هل هو آني أم تدريجي ؟

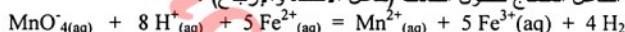
— زوال اللون البنفسجي يدل على حدوث تفاعل كيميائي بين الشوارد MnO_4^- والشوارد Fe^{2+}

— اكتب المعادلتين النصفيتين للأكسدة والإرجاع



— اكتب معادلة التفاعل الممنذج للتحول الحادث .

— معادلة التفاعل الممنذج للتحول الحادث (تفاعل الأكسدة والإرجاع) :



— قدر المدة الزمنية التي يحدث فيها التفاعل . ماذا تستنتج ؟

— أقل من جزء من ثانية . نستنتج أن التفاعل سريع جدا .

نتيجة : التحولات السريعة هي التحولات التي تحدث في مدة زمنية قصيرة جدا بحيث لا يمكن تتبع تطورها بالعين المجردة .

— نعتبر التحول الكيميائي سريعا إذا كان تطور الجملة لحظيا حيث يبلغ التحول نهايته مباشرة بعد تلامس المتفاعلات .

أمثلة • : عند إضافة بعض قطرات من محلول هيدروكسيد الصوديوم لمحلول أزرق البروموتيمول الأخضر مباشرة عند تلامس المحلولين يظهر اللون الأزرق .

• عند إضافة بعض قطرات من محلول كرومات البوتاسيوم البرتقالي إلى محلول شفاف لنترار الباريوم يتشكل تلقائيا راسب أصفر

B. التحولات البطيئة

نشاط :

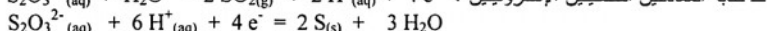
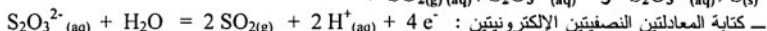
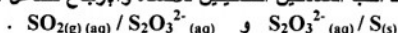
نمزج 10,0 ml من محلول حمض الكلور ($\text{H}_3\text{O}^+_{\text{(aq)}} + \text{Cl}^-_{\text{(aq)}}$) تركيزه المولي $\text{C}_1 = 1,0 \text{ mol/L}$ مع 50,0 ml من محلول ثيوكبريتات الصوديوم ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{\text{(aq)}} + 2\text{Na}^+_{\text{(aq)}}$) تركيزه المولي $\text{C}_2 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$. نسلط حزمة من الضوء الأبيض على جانب الكأس و نلاحظ محتواه .

— ماذا تلاحظ ؟ بماذا تفسر ذلك ؟

— يأخذ محتوى الكأس بعد لحظات لون يميل إلى الأزرق ثم يصبح أصفر و يفقد شفافيته بعد حين .

— التفسير : خلال هذا التحول تنتج دقائق صلبة من الكبريت عالقة في المحلول ، حيث يشتت الضوء عند المرور عبره خاصة الضوء ذات الموجة الموافقة للون الأزرق . بعدها يفقد المحلول شفافيته و يأخذ اللون الأصفر عند تزايد كمية الكبريت الناتجة .

— اكتب المعادلتين النصفيتين للأكسدة والإرجاع للتفاعل الحادث علما أن التثائيات Ox/Red الداخلة في التفاعل هي :



— اكتب معادلة التفاعل الممنذج للتحول الكيميائي الحادث

— للحصول على التفاعل الأكسدة الإرجاعية نجمع المعادلتين النصفيتين :



c- طريقة قياس الطيف الضوئي (Spectrophotométrie) : تستعمل عندما يكون الوسط التفاعلي يحتوي على الأقل فردا ملونا

2- الطرق الكيميائية : تعتمد على المعايرة .

تركز الطرق الكيميائية على معايرة أحد الأفراد الكيميائية خلال التفاعل و هي طريقة بسيطة و لكن لها بعض العيوب :

— يجب أن يكون تفاعل المعايرة سريع أمام التحول الكيميائي المدروس . — تنجز الدراسة بصفة متقطعة .

— تتم العملية على عينات تؤخذ من الوسط التفاعلي .

نستخلص أن الطرق الكيميائية لا تسمح بتسجيل مستمر لتطور كمية مادة أو تركيز أحد الأنواع الكيميائية خلال الزمن .

1. متابعة تحول كيميائي بطريقة قياس الناقلية النوعية

لمتابعة تحول كيميائي ، نستعمل طريقة قياس الناقلية بالنسبة للتفاعلات التي يكون خلالها الفرق بين الناقلية النوعية المولية الشاردية للنواتج و الناقلية النوعية المولية الشاردية للمتفاعلات كبيرا .

نشاط :

يتفاعل $(CH_3)_2CHCl$ (2-Chloro-2- méthyl propane) (نرمز له RCI للتبسيط) مع الماء في خليط من الماء

و الكحول حسب المعادلة التالية : $RCI_{(l)} + 2 H_2O_{(l)} = ROH_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

هذا التفاعل ينتج الشوارد $H_3O^+_{(aq)}$ والشوارد $Cl^-_{(aq)}$ والتي تتحكم في قيمة الناقلية النوعية σ للمحلول (الوسط التفاعلي) .

— نصب في بيشر 50 mL من الماء المقطر و 25 mL من الكحول ، و نضع البيشر في حمام مائي درجة حرارته $20^\circ C$.

نأخذ حجما $V = 1,0$ mL من RCI و نصبه في البيشر عند $t = 0$ لحظة تشغيل الكرونومتر .

نعابر جهاز قياس الناقلية و نغمر الخلية في الخليط بعد تحريكه ليصبح متجانسا .

نسجل بعد كل 200 s الناقلية النوعية σ للمحلول على الجدول التالي :

t (s)	0	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
σ (S/m)	0	0,489	0,977	1,270	1,466	1,661	1,579	1,856	1,905	1,955	1,955

1- اتمنى جدول التقدم للتفاعل الحادث . — جدول تقدم للتفاعل :

معادلة التفاعل	$RCI_{(l)} + 2 H_2O_{(l)} = ROH_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$				
الحالة الابتدائية	n_0	زيادة	0	0	0
الحالة الانتقالية	$n_0 - x(t)$	زيادة	$x(t)$	$x(t)$	$x(t)$
الحالة النهائية	0	زيادة	x_{max}	x_{max}	x_{max}

2- استنتج عبارة الناقلية G بدلالة $[H_3O^+]$ و ثابت الخلية k .

— الشوارد الوحيدة الموجودة في المحلول هي : H_3O^+ و Cl^- إذن فقط H_3O^+ و Cl^- تساهم لتحديد الناقلية G .

— $G = k \cdot \sigma = k \cdot (\lambda_{H_3O^+} [H_3O^+] + \lambda_{Cl^-} [Cl^-])$ حسب الجدول : $[H_3O^+] = [Cl^-]_{(aq)}$ عند كل لحظة t .

$G = k \cdot (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot [H_3O^+]$ و منه : $\sigma = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot [H_3O^+]$

3- استنتج أن الناقلية النوعية σ للمحلول يمكن التعبير عنها بالعلاقة التالية : $\sigma(t) = \sigma_f \cdot x(t) / n_0$

حسب العلاقة السابقة لدينا : $\sigma = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot [H_3O^+]$ و حسب جدول التقدم لدينا : $[H_3O^+] = [Cl^-]_{(aq)} = x(t)/V$

حيث يبقى حجم المحلول ثابتا . أي أن : $\sigma(t) = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}) x(t)/V$. عندما يصل التحول إلى الحالة النهائية لدينا :

$x_f = x_{max} = n_0$ أي أن : $\sigma_f = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}) n_0/V$. و بقسمة العلاقتين طرف على طرف نحصل على :

$\sigma(t) / \sigma_f = x(t)/n_0$ و منه : $x(t) = (n_0 \cdot \sigma(t)) / \sigma_f$

4- احسب n_0 و استنتج التقدم الأعظمي x_{max} .

نطعي : الكتلة المولية لـ RCI : $M = 92,0$ g/mol ، كتلته الحجمية $\rho = 0,85$ g/cm³ .

— كمية المادة الابتدائية لـ RCI : $n_0 = m/M$. بحيث : $m = \rho \cdot V$ و بالتالي : $n_0 = (\rho \cdot V)/M = 9,1 \cdot 10^{-3}$ mol

حسب الجدول ، التقدم الأعظمي : $x_f = x_{max} = n_0 = 9,1 \cdot 10^{-3}$ mol

7- استنتج تقدم التفاعل $x(t)$ عند كل لحظة t من لحظات القياس ، و مثل المنحنى $x = f(t)$ على ورق مليميترى .

— من خلال الجدول السابق الناقلية النوعية σ للمزيج التفاعلي عندما يصل إلى الحالة النهائية $\sigma_f = 1,955$ S/m .

و لدينا : $x(t) = (n_0 \cdot \sigma(t)) / \sigma_f = (9,1 \cdot 10^{-3} \cdot \sigma(t)) / (1,955) = 4,70 \cdot \sigma(t)$ mmol

t (s)	0	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
σ (S/m)	0	0,489	0,977	1,270	1,466	1,661	1,759	1,856	1,905	1,955	1,955
x (mmol)	0	2,30	4,60	5,98	6,97	7,80	8,27	8,72	8,95	9,20	9,20

— تمثيل المنحنى $x(t)$ على الورق المليميترى :

نتيجة : إن قياس الناقلية النوعية σ لوسط تفاعلي يسمح بالمراقبة المستمرة لتفاعل خلال تطور الجملة الكيميائية .

2. متابعة تطور تحول كيميائي عن طريق المعايرة

نشاط : أكسدة شوارد اليود بواسطة الماء الأوكسجيني H_2O_2 .

1— نأخذ 10 كؤوس من حجم 100 mL و نصب في كل واحد منها 20 mL من الماء المثلج و نضعها في حمام يحتوي على خليط من الماء و الثلج .

2— نأخذ كأس من حجم 200 mL و نصب فيها $V_1 = 50,0$ mL من محلول الماء الأوكسجيني تركيزه $C_1 = 5,4$ mol/L و 2 mL من حمض الكبريت و 50,0 mL من محلول يود البوتاسيوم $I_2(aq) + I^-(aq) + K^+(aq)$ تركيزه $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-1}$ mol/L . مع إضافة قليلا من صبغ النشا و نشغل الجهاز المحرك للمزيج التفاعلي .

3— عند اللحظة $t_1 = 2,0$ min ، نأخذ عينة حجمها 10,0 mL من المزيج و نصبه في أحد الكؤوس التي تحتوي على الماء المثلج b— نعاير ثنائي اليود $I_2(aq)$ المتشكل في العينة المأخوذة ، بواسطة المحلول المعاير لثيوكبريتات الصوديوم $2 Na^+ + S_2O_3^{2-}(aq)$ التي تركيزها $C = 1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L .

c— نسمي V_{eq} حجم المحلول المعاير المضاف للحصول على التكافؤ (تغير لون الخليط) . نسجل قيمة V_{eq} و ندونها في جدول القياسات . و نرمز بـ V لحجم المحلول المعاير المضاف قبل الحصول على التكافؤ .

3— نعيد نفس العمليات a— و b— و c— عند لحظات t مختلفة كما يوضح الجدول أسفله :

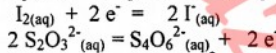
t(min)	2,0	5,0	6,0	10,0	15,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0
$V_{eq}(mL)$	1,2	2,0	2,7	3,5	4,2	4,7	5,1	5,3	5,4	5,4

1— لماذا نصب العينة من المزيج التفاعلي في الماء المثلج قبل كل معايرة ؟
— نقوم بهذه العملية لتبريد المزيج من أجل توقيف تفاعل انتاج اليود ثم البدء بالمعايرة لمعرفة كمية اليود الموجودة في العينة لأنه لا يمكن البدء بالمعايرة لمعرفة كمية اليود الموجودة في العينة و في نفس الوقت يكون تفاعل انتاج اليود مستمر .

2— هل توجد طريقة أخرى لتوقيف التفاعل ؟

— نعم توجد طريقة أخرى وهي التمديد أي إضافة الماء للمزيج و التبريد في نفس الوقت و تسمى بعملية الغطس La trempe .
3— اكتب المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لتفاعل شوارد ثيوكبريتات و ثنائي اليود الموافق لتفاعل المعايرة علما أن الثنائيتين الداخلتان في هذا التفاعل هما : $I_2(aq) / I^-(aq)$ و $S_4O_6^{2-}(aq) / S_2O_3^{2-}(aq)$.

— خلال المعايرة تتفاعل شوارد ثيوكبريتات مع ثنائي اليود بحيث يختفي اليود و بالتالي فالمعادلات النصفية الموافقة لها هي :



4— استنتج معادلة تفاعل أكسدة شوارد الثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}(aq)$ بواسطة ثنائي اليود $I_2(aq)$.

— معادلة تفاعل أكسدة شوارد الثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}(aq)$: $I_2(aq) + 2S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow 2I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$

5— انشئ جدول تقدم تفاعل شوارد ثيوكبريتات مع ثنائي اليود الموافق لتفاعل المعايرة .

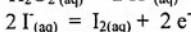
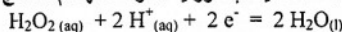
المعادلة	$I_2(aq) + 2S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow 2I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$			
الحالة الابتدائية	$n(I_2)$	$C \cdot V$	0	0
الحالة الإنتقالية	$n(I_2) - x$	$C \cdot V - 2x$	$2x$	x
الحالة النهائية عند التكافؤ $(X_f = X_E)$	$n(I_2) - x_E = 0$	$C \cdot V_{eq} - 2x_E = 0$	$2x_E$	x_E

6— عبر عن كمية مادة ثنائي اليود $n(I_2)$ المتفاعلة بدلالة الحجم المكافئ V_{eq} و التركيز المولي C لمحلول ثيوكبريتات .

— نعلم أنه عند التكافؤ لدينا : $x_{eq} = n(I_2)$ $\Rightarrow x_{eq} = (C \cdot V_{eq})/2$ و $n(I_2) - x_{eq} = 0 \Rightarrow C \cdot V_{eq} - 2x_{eq} = 0$ و منه : $n(I_2) = (C \cdot V_{eq})/2$.

7— علما أن الثنائيتين الداخلة في التفاعل (أكسدة شوارد اليود بواسطة الماء الأوكسجيني H_2O_2) هي : $I_2(aq) / I^-(aq)$ و $H_2O_2(aq) / H_2O(l)$. اكتب المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها ثم استنتج معادلة التفاعل

1— كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية :



— استنتاج المعادلة الإجمالية للتفاعل : $H_2O_2(aq) + 2 I^-_{(aq)} + 2 H^+_{(aq)} = 2 H_2O(l) + I_{2(aq)}$
 8— انشئ جدول تقدم التفاعل الموافق لهذا التحول : — جدول تقدم التفاعل الموافق لهذا التحول :

معادلة التفاعل	$H_2O_2(aq) +$	$2 I^-_{(aq)} +$	$2 H^+_{(aq)} =$	$I_{2(aq)} +$	$2 H_2O$
الحالة الابتدائية	$C_1 \cdot V_1 \text{ mol}$	$C_2 \cdot V_2 \text{ mol}$	زيادة	0	0
الحالة الإنتقالية	$C_1 \cdot V_1 - x$	$C_2 \cdot V_2 - 2x$	زيادة	x	2x
الحالة النهائية	$C_1 \cdot V_1 - x_{\max}$	$C_2 \cdot V_2 - 2x_{\max}$	زيادة	x_{\max}	$2x_{\max}$

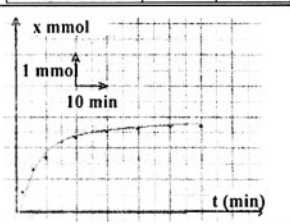
9— عبر بدلالة التقدم x عن كمية مادة ثنائي اليود $I_{2(aq)}$ المتشكلة عند اللحظات t

— نلاحظ أن عبارة كمية مادة ثنائي اليود المتشكلة عند اللحظة t هو : $n(I_2) = x$
 من العلاقتين $n(I_2) = x$ و $n(I_2) = (C \cdot V_{eq})/2$ ، نستنتج أن : $x = (C \cdot V_{eq})/2$

10— احسب x عند كل لحظة في 100 mL من المزيج التفاعلي و استنتج التقدم الأعظمي x_{\max} .

— العلاقة $n(I_2) = (C \cdot V_{eq})/2$ تمكن من تعيين كمية مادة اليود $n(I_2)$ في العينة المأخوذة (10 mL من المزيج التفاعلي) عند اللحظة t. وبما أن المزيج يتكون من 10 عينات ، فإن كمية مادة ثنائي اليود الكلية $n_T(I_2)$ في الخليط عند كل لحظة t هي : $n_T(I_2) = 10 n(I_2)$ ومنه : $n_T(I_2) = 5 C \cdot V_{eq}$ أي أن : $x = 5 C \cdot V_{eq}$

t(min)	2,0	5,0	6,0	10,0	15,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0
$V_{eq}(mL)$	1,2	2,0	2,7	3,5	4,2	4,7	5,1	5,3	5,4	5,4
$n_T(I_2)(mmol)$	0,6	1,0	1,3	1,7	2,1	2,3	2,5	2,6	2,7	2,7
x (mmol/L)	0,6	1,0	1,3	1,7	2,1	2,3	2,5	2,6	2,7	2,7



من خلال الجدول يتبين أن التقدم الأعظمي هو : $x_{\max} = 2,7 \text{ mmol}$

11— ارسم التمثيل البياني $x = f(t)$ ، باختيار سلم ملائم .

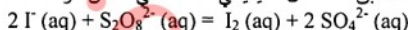
— رسم التمثيل البياني $x = f(t)$ انظر الشكل .

نتيجة : عملية المعايرة تمكن من المتابعة الزمنية لتطور جملة كيميائية .

سرعة التفاعل

1— السرعة المتوسطة لتشكيل النوع الكيميائي

في النشاط السابق ، التفاعل الكيميائي الحادث في الكأس هو :



لنكن n_1 كمية المادة لثنائي اليود المتواجدة في المحلول عند اللحظة t_1 و n_2 كمية لثنائي اليود عند اللحظة t_2 ، خلال المدة $(t_2 - t_1)$ يتشكل $(n_2 - n_1)$ مول من ثنائي اليود . نعرف السرعة المتوسطة لتشكيل ثنائي اليود بين اللحظتين t_1 و t_2 بـ :

$$v_m = (n_2 - n_1) / (t_2 - t_1)$$

— بصفة عامة ، إذا كانت كمية النوع المتشكل خلال تفاعل تزداد بمقدار Δn خلال مجال زمني

$$\Delta t$$
 ، السرعة المتوسطة لتشكيل النوع الكيميائي هي : $v_m = \Delta n / \Delta t$

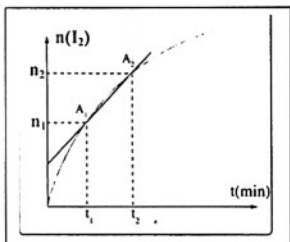
2— السرعة اللحظية لتشكيل النوع الكيميائي

إذا كان قياس Δn خلال مجالات زمنية Δt صغيرة ، السرعة المتوسطة لتشكيل النوع الكيميائي تؤول إلى قيمة جدية v تدعى بالسرعة اللحظية لتشكيل النوع الكيميائي :

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \Delta n / \Delta t = dn/dt$$

تعيين السرعة المتوسطة لتشكيل النوع الكيميائي بيانيا :

نمثل بيانيا كمية المادة لثنائي اليود بدلالة الزمن $n(I_2) = f(t)$ و نحصل على البيان ، نلاحظ أن : السرعة المتوسطة : $v_m = (n_2 - n_1) / (t_2 - t_1)$ تمثل ميل القطعة المستقيمة A_1A_2 . السرعة اللحظية : $v = dn/dt$ تمثل ميل المماس للمنحنى $n = f(t)$ عند اللحظة t .



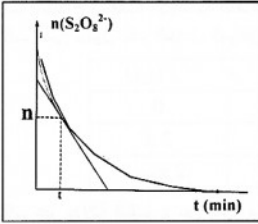
3- سرعة اختفاء نوع كيميائي

نعتبر التفاعل ذي المعادلة : $2 \Gamma_{(aq)} + S_2O_8^{2-} \rightarrow I_{2(aq)} + 2 SO_4^{2-}$
 إذا كانت n_1 كمية المادة لـ $S_2O_8^{2-}$ المختفية في اللحظة t_1 و n_2 كمية المادة لـ $S_2O_8^{2-}$ المختفية في اللحظة t_2 ، خلال المدة الزمنية $(t_2 - t_1)$ تختفي $(n_2 - n_1)$ مول من $S_2O_8^{2-}$ تعرف السرعة المتوسطة لاختفاء $S_2O_8^{2-}$ بين اللحظتين t_1 و t_2 :

$$v_m = -(n_2 - n_1) / (t_2 - t_1) = - \Delta n / \Delta t$$

والسرعة اللحظية لاختفاء النوع الكيميائي : $v = - dn/dt = |dn/dt|$

تعني الإشارة السالبة أن كمية المادة للنوع الكيميائي تتناقص ، بينما قيمة السرعة موجبة .



4- السرعة الحجمية لتشكل أو اختفاء نوع كيميائي

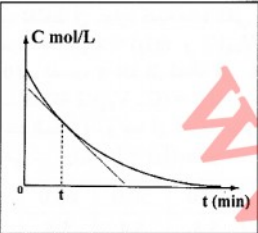
من أجل تفاعل $p \rightarrow R$ (نتائج) ، يحدث في وسط مائي حجمه V ،
 نعرف السرعة الحجمية لتشكل p أو لاختفاء R كما يلي : $v_p = 1/V \cdot dn_p/dt$
 تمثل سرعة التفاعل في وحدة الحجم ، $v_R = -1/V \cdot dn_R/dt$ تمثل السرعة الاختفاء في وحدة الحجم . و إذا كان حجم الوسط التفاعلي ثابتا ($V = Cte$) فإن :

$$n_p = [P] \cdot V \quad \text{لأن} \quad v_p = 1/V \cdot d[P] \cdot V/dt = d[P]/dt$$

$$n_R = [R] \cdot V \quad \text{لأن} \quad v_R = -1/V \cdot d[R] \cdot V/dt = -d[R]/dt$$

ملاحظة :

— إذا كان المنحني الممثل هو $C = f(t)$ فإن السرعة الحجمية تمثل ميل المماس للمنحني عند اللحظة t .



5- سرعة التفاعل

ليكن x تقدم التفاعل عند اللحظة t . نعرف سرعة التفاعل عند اللحظة t بالعلاقة : $v = dx/dt$

فهي تمثل ميل المماس للمنحني $x = f(t)$ عند اللحظة t .

إذا كان التفاعل يحدث في وسط مائي حجمه V نعرف السرعة الحجمية للتفاعل بالعلاقة : $v = 1/V \cdot dx/dt$

فهي تمثل سرعة التفاعل من أجل وحدة الحجم للوسط التفاعلي .

ملاحظات : — سرعة التفاعل مقدار موجب — السرعة الحجمية v تقاس بـ : $\text{mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$

تطور سرعة التفاعل المنمذج لتحول كيميائي

نشاط :

في النشاط السابق (متابعة تطور تحول كيميائي عن طريق المعايرة) رسمنا منحني تقدم التفاعل بدلالة الزمن : $x = f(t)$

— ارسم المماسين للمنحني $x = f(t)$ عند اللحظتين $t = 0$ و $t = 30 \text{ min}$. كيف يتطور معامل توجيه هذين المماسين ؟

— بالنسبة للمماس T_1 عند اللحظة $t = 0$ معامل توجيهه :

$$K_1 = \Delta x / \Delta t = (2,5 - 0) \cdot 10^{-3} / (10 - 0) = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/min}$$

— بالنسبة للمماس T_2 عند اللحظة $t = 30 \text{ min}$ معامل توجيهه :

$$K_2 = \Delta x / \Delta t = (2,5 - 2,3) \cdot 10^{-3} / (30 - 0) = 6,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/min}$$

نتيجة :

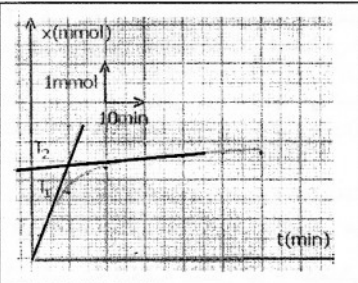
ميل المماس dx/dt للمنحني $x = f(t)$ يتناقص من لحظة إلى أخرى وهذا

يعني أن :

— سرعة التفاعل $v = dx/dt$ تتناقص إلى غاية انعدامها عند نهاية التفاعل .

— السرعة الحجمية للتفاعل $v = 1/V \cdot dx/dt$ تتناقص إلى غاية انعدامها عند

نهاية التفاعل و هذا بشرط أن يكون حجم المزيج التفاعلي ثابت .



زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$:

نشاط :

في النشاط السابق (متابعة تطور تحول كيميائي عن طريق المعايرة) رسمنا منحني

تقدم التفاعل بدلالة الزمن : $x = f(t)$

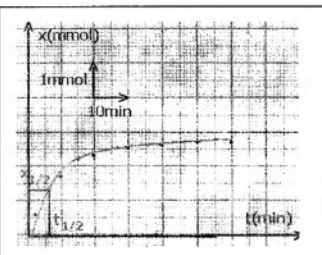
— حدد بيانيا زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ الموافق لتقدم يساوي نصف التقدم الأعظمي

$$x_f = x_{\max} = 2,7 \text{ mmol}$$

$$x_f/2 = x_{\max}/2 = 1,35 \text{ mmol}$$

على البيان نبحت عن القيمة $t_{1/2}$ الموافقة للقيمة $x_f/2 = x_{\max}/2 = 1,35 \text{ mmol}$

فحصل على : $t_{1/2} = 6 \text{ min}$



- زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ يمثل المدة الضرورية لبلوغ التفاعل نصف تقدمه النهائي أي : $x(t_{1/2}) = x_f/2$. إذا كان التفاعل تاما فإن $x_f = x_{max}$ وبالتالي $t_{1/2}$ يمثل المدة الضرورية لإستهلاك نصف كمية المتفاعل المحد .
- عند رسم البيان $x = f(t)$ نعين $x = x_f/2$ ثم نقرأ على محور الأزمنة قيمة $t_{1/2}$ الموافقة لذلك .
- إن معرفة زمن نصف التفاعل يمكننا من مقارنة تفاعلين من حيث السرعة وكذلك يمكننا من تقييم المدة الزمنية اللازمة لإنتهاء التحول الكيميائي المدروس وهذا يساعد على اختيار الطريقة الملائمة لتتبع تطور التحول .

العوامل الحركية (facteurs cinétiques)

- a. لماذا نحافظ على المأكولات في الثلاجة ؟ b. لماذا يحضر الطعام بسرعة في آلة طهي خاصة (Cocotte minute) ؟
- c. لماذا نضيف إلى جملة كيميائية ماء "أ" و جليدا "د" ؟ d. كيف يمكن تفسير بعض التفاعلات البيوكيميائية الحادثة بوجود أنزيمات ؟ التحليل :
- a. داخل جهاز التبريد ، التفاعلات البيوكيميائية التي تحدث للأطعمة تكون لها سرعة ضعيفة جدا بسبب انخفاض الحرارة .
- b. يصل الضغط الداخلي في آلة الطهي إلى 2 bar فتصل درجة غليان الماء إلى 112°C بدلا من 100°C ، وبالتالي فالحرارة تسرع التفاعلات التي تحدث بين المواد المستعملة في الطهي . طهي الطعام يتطلب مدة أقصر مقارنة مع طريقة الطهي العادية .
- c. إضافة (ماء + جليد) إلى جملة كيميائية يؤدي إلى توقيف التفاعل ، وانخفاض درجة الحرارة يؤدي إبطاء أو توقيف التفاعل .
- d. يمكن تسريع بعض التفاعلات البيوكيميائية البطيئة جدا باستعمال أنواع كيميائية في الوسط التفاعلي و تسمى الوسيط : — إفراز المعدة يساعد على تحليل البروتينات . — الأنزيمات الناتجة عن الخميرة تساعد على تحضير الجبن (fromage) .
- تعريف : نسمي عاملا حركيا كيميائيا ، كل مقدار يمكن أن يغير من سرعة تطور جملة كيميائية .

العوامل الحركية (facteurs cinétiques)

1. درجة الحرارة

- نضع في بيشرين A و B ، 10,0 mL من محلول حمض الأوكزاليك تركيزه المولي 0,5 mol/L .
- نترك البيشر A عند درجة الحرارة العادية ، ثم نضع البيشر B في حمام مائي حيث درجة الحرارة 60°C .
- نضيف إلى A و B 30 mL من محلول برمنغنات البوتاسيوم المحض تركيزه المولي 0,10 mol/L .
- فنلاحظ أن زوال اللون في B أسرع منه في A وهذا يعني أن سرعة التفاعل في البيشر B أكبر منها في البيشر A لأن درجة حرارة الجملة الكيميائية في B أكبر منها A .
- نتيجة : يكون تطور جملة كيميائية أسرع كلما ارتفعت درجة الحرارة و يحدث العكس عند انخفاضها .

2. التركيز الابتدائي للمتفاعل

- نستعمل محلولاً من برمنغنات البوتاسيوم المحض تركيزه المولي $C_1 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ و محلولاً من حمض الأوكزاليك تركيزه المولي $C_2 = 0,5 \text{ mol/L}$ من أجل تحضير 3 خلطات A ، B ، C لها نفس الحجم V . لكن V_1 ، V_2 ، V_3 حجوم محلول البرمنغنات ، الماء و محلول حمض الأوكزاليك على الترتيب بحيث $V = V_1 + V_2 + V_3 = 20\text{mL}$.
- في البداية نمزج V_1 و V_2 في البيشرات الثلاثة A ، B ، C
- نضيف الحجم V_3 إلى كل بيشر مع تشغيل الكرونوميتر بعد الرج عند اللحظة $t = 0$
- نسجل اللحظة t_f الموافقة لزوال اللون الوردى البنفسجي :

المزيج	$V_1(\text{mL})$	$V_2(\text{mL})$	$V_3(\text{mL})$	$[\text{MnO}_4^-]_0 (\text{mol/L})$	$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0 (\text{mol/L})$	$t_f(\text{s})$
A	5,0	9,0	6,0	$5,0 \times 10^{-4}$	0,150	300
B	5,0	6,0	9,0	$5,0 \times 10^{-4}$	0,225	260
C	5,0	3,0	12,0	$5,0 \times 10^{-4}$	0,300	220

- تتميز الخلطات الثلاثة بنفس $[\text{MnO}_4^-]_0$ وتختلف في $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0$ وبالتالي التجارب تمكن دراسة تأثير $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0$ على تطور التفاعل .
- نلاحظ أن لحظة زوال اللون الوردى البنفسجي t_f تتناقص كلما تزايد $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0$ وهذا يعني أن سرعة التفاعل تزداد كلما تزايد $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0$.
- نتيجة : كلما تزايد التركيز المولي الابتدائي للمتفاعلات كلما كان التفاعل أسرع .

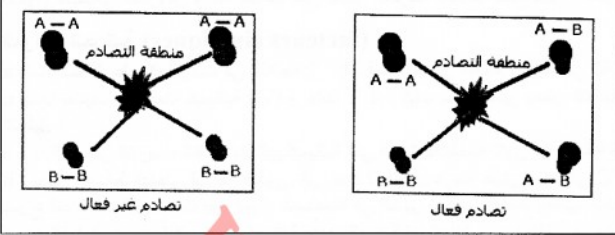
التفسير المجهري

- الحركة البراونية (Mouvement Brownien) و الحركة الناتجة عن الحرارة (agitation thermique) :
- الحركة البراونية هي الحركة العشوائية لدقائق صلبة صغيرة تحت تأثير جزيئات مائع (سائل أو غاز) .
- إن ملاحظة الظاهرة البراونية تكشف على أن حركة الأفراد الكيميائية (ذرات ، جزيئات أم شوارد) المتواجدة في مائع لها حركة عشوائية سريعة . و نتيجة لهذه الحركة ، تكتسب هذه الأفراد طاقة حركية مجهرية متعلقة بدرجة الحرارة . إن التغير في درجة

حرارة مائع تغير الطاقة الحركية لهذه الأفراد لهذا تسمى هذه الحركة ، بالحركة الحرارية (agitation thermique) .

• الإصطدام الفعال (Choc efficace)

نعتبر فردين كيميائيين من النوع A_2 و B_2 . تؤدي الإصطدامات المختلفة بينهما إلى تشكل الجزيئات . لكي يكون الإصطدام فعالا (أي يؤدي إلى تشكل الجزيء AB) يجب كسر الروابط $A-A$ و $B-B$ ثم تشكيل الروابط $A-B$ وهذا يتطلب تقديم طاقة تتمثل في الطاقة الحركية للأفراد الكيميائيين .



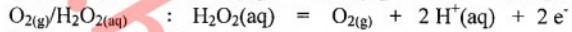
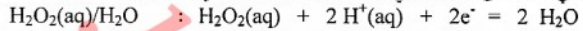
— إذا كانت هذه الطاقة كافية و كان توجه الأفراد مناسباً كان الإصطدام فعالاً .
— إذا كانت هذه الطاقة غير كافية أو كان توجه الأفراد غير مناسب كان الإصطدام غير فعال .

ينتج التحول الكيميائي عن الإصطدامات الفعالة للأفراد المتفاعلة حيث تنكسر روابط لتتشكل روابط أخرى بسبب الطاقة الحركية الكافية للأفراد و كذلك لتوجيهها

المناسب . إن سرعة تحول كيميائي تتعلق بتواتر الإصطدامات الفعالة وكلما كان هذا التواتر كبيراً كان التحول أسرع .
— درجة الحرارة : كلما كانت درجة الحرارة عالية كان تواتر الإصطدامات الفعالة أكبر و كان التحول أسرع .
— التركيز المولي الابتدائي : كلما كان عدد الأفراد في وحدة الحجم أكبر كان تواتر الإصطدامات الفعالة أكبر و كان التحول أسرع .

3. الوساطة (Catalyse)

نفساط : • نسكر في بيشر A, B, C, D ، 20 mL من الماء الأكسجيني H_2O_2 .
— A يستعمل كشاهد ، — نغمس في B أسطوانة من البلاتين ، — نضيف إلى C محلولاً من كلور الحديد Fe^{3+} III .
— نضيف إلى D قطعة صغيرة من كبد حيوان كمبيع للكتالاز (catalase) .
الماء الأكسجيني يتحلل إلى ماء و ثنائي الأكسجين وفق التفاعل ذي المعادلة :



نلاحظ أن H_2O_2 يلعب دور مؤكسد و مرجع في نفس الوقت هذه الظاهرة تسمى التفكك الذاتي (dismutation) .

ما نشاهده بعد لحظات :

— لا نشاهد في البيشر A انطلاق غاز لأن تحلل الماء الأكسجيني بطيء جداً في الشروط المألوفة .

— نشاهد في البيشر B انطلاق غاز قرب الأسطوانة البلاتينية يمكن التعرف على أنه غاز O_2 .

— نلاحظ في البيشر C انطلاق غاز و زوال اللون الأصفر البرتقالي للشوارد Fe^{3+} و ظهور اللون الأسمر ، ثم عندما ينتهي التفاعل نلاحظ من جديد ظهور اللون الأصفر البرتقالي للشوارد Fe^{3+} .

— نلاحظ في البيشر D انطلاق غاز O_2 بسبب الكتالاز (أنزيم) التي تحتوي على الشوارد Fe^{3+} .

نتيجة : كل من البلاتين ، الشوارد Fe^{3+} و الكتالاز (أنزيم) تساعد على تسريع التفاعل فكل منها وسيط .

الوسيط : الوسيط نوع كيميائي يستعمل بكميات قليلة من أجل تسريع التفاعل البطيء و رغم أنه يساهم في التفاعل إلى أنه يظهر في الحالة النهائية كما كان عليه في الحالة الابتدائية ولهذا لا يكتب في معادلة التفاعل . فهو إذن يسرع التفاعل الكيميائي دون أن يظهر في معادلة التفاعل ولا تغير الحالة النهائية للجملة الكيميائية .

الوساطة : هي عملية تأثير الوسيط على التفاعل الكيميائي .

أنواع الوساطة : بصفة عامة نصف الوساطة إلى ثلاثة أصناف حسب طبيعة المتفاعلات و الوسائط المستعملة :

1- الوساطة المتجانسة :

عندما يشكل الوسيط و المتفاعلات طوراً واحداً فنقول أن الوساطة متجانسة . إن تحليل الماء الأكسجيني بوساطة الشوارد Fe^{3+} عبارة عن وساطة متجانسة . لأن الماء الأكسجيني و الشوارد Fe^{3+} متواجدة في نفس الوسط المائي الذي يشكل طوراً واحداً سائلاً .

2- الوساطة غير المتجانسة :

إذا كان الوسيط و المتفاعلات ليست متواجدة في نفس الطور نقول أن الوساطة غير متجانسة . وساطة تحليل الماء الأكسجيني بوجود البلاتين الصلب غير متجانسة لأن البلاتين يشكل طوراً صلباً يختلف عن الطور السائل الذي يشكله الماء الكسجيني في محلول مائي (البلاتين صلب و الماء الأكسجيني سائل) .

3- الوساطة الإنزيمية :

إذا كان الوسيط أنزيماً نقول أن الوساطة إنزيمية في تحليل الماء الأكسجيني بوجود كتالاز الكبد (أنزيم) كوسيط نقول أن الوساطة إنزيمية .

نتيجة : كل من الحرارة و التركيز الابتدائي للمتفاعلات و كل أنواع الوسيط تعتبر عوامل حركية .

تمارين الكتاب المدرسي

تمرین نمونہ 1

نحضر مزيجين عند درجة الحرارة 20°C :

– المزيج الأول : يتشكل من حجم $V = 25 \text{ mL}$ من الماء الأكسجيني H_2O_2 تركيزه المولي $C = 0,60 \text{ mol/L}$ و حجم

$C' = 1,0 \text{ mol/L}$ المحض تركيزه المولى $K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$ البوتاسيوم $V' = 50 \text{ mL}$ من محلول يود

– المزيج الثاني : يتشكل من حجم $V = 25 \text{ mL}$ من الماء الأكسجيني H_2O_2 تركيزه المولي $C = 0,60 \text{ mol/L}$

وحجم $V' = 50 \text{ mL}$ من محلول يود البوتاسيوم المحمض تركيزه المول $C'' = 0,50 \text{ mol/L}$ تلاحظ ظهور اللون الأصفر

مع مرور الزمن في كل مزيج و لكن بسرعة أكبر في المزيج الأول .

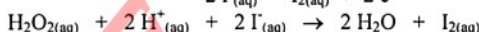
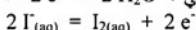
1. اكتب معادلة الأكسدة الإرجاعية الحادثة في المزيجين . 2. احسب التراكيز المولية للأنواع الكيميائية المتفاعلة في كل مزيج

3. فسر المشاهدات . 4. إذا أضفنا في لحظة ما إلى المزيج الأول (ماء + جليد) ماذا يمكن ملاحظته ؟ كيف تسمى هذه العملية ؟

تُعْطَى الثَّنَائِيَّتَانِ : $\text{I}_{2(\text{aq})} / \text{I}^{-}_{(\text{aq})}$ ؛ $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} / \text{H}_2\text{O}$

الحل - 1

1. معادلة تفاعل الأكسدة الإرجاعية الحادث هي : $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)} + 2 \text{H}^+_{(aq)} + 2 \text{e}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$



2. حساب التراكيز المولية للمفاعلات في كل مزيج .

$[H_2O_2]_0 = (C \cdot V) / (V + V') = (0,60 \times 25) / 75 = 2,0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$: في المزيجين :

$[I^-]_0 = (C' \cdot V') / (V + V') = (1 \times 50) / 75 = 6,66 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$: في المزيج الأول :

في المزيج الثاني:

$$[I^-]_0 = (C'' \cdot V'') / (V + V'') = (0,50 \times 50) / 75 = 3,33 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$$

3. تفسير المشاهدات : اللون الأسمر الذي يظهر يدل على تَشكُّل ثنائي اليود $I_{2(aq)}$.

ظهور ثنائي اليهود في المزيج الأول أسرع من ظهوره في المزيج الثاني لأن التركيز المولي الابتدائي لشوارد اليهود أكبر

بمرتين في المزيج الأول من تركيزها المولي في المزيج الثاني .

4. عند إضافة (ماء + جليد) للمزيج الأول نلاحظ توقف تطور اللون وهذا راجع لتغير عاملين حركيين وهما درجة الحرارة

(تبريد) ، التركيز المولي (تمديد المزيج) وتسمى هذه العملية بالتمديد والتبريد (La Trempe)

تمرین نمونہ 2

ندرس التطور الزمني لتفاعل أكسدة شوارد اليود $I^-_{(aq)}$ بشوارد بيروكسوديكبريتات $S_2O_8^{2-}_{(aq)}$ (تفاعل 1) . نأخذ جزء من

الوسط التفاعلي ، ثم نعاير ثنائي اليود المتشكل في اللحظة t وذلك بعد وضعها في ماء شديد البرودة .

طريقة العمل : في اللحظة $t = 0$ ، ندخل 20 mL من محلول بيروكسوديكبريتات ذي التركيز المولي $C_{ox} = 0,25 \text{ mol/L}$ في

يُشْرَب سَعْتَهُ 250 mL ، موضوع فَوْقَ المَخْلَاطِ المغْنِاطِيْسِ ، وَيَحْتَوِي عَلى 80 mL مِنْ محلول بُوْدِ النُوْتَاْسِيُومِ ذِي التَّرَكِيزِ

المول، $C_{\text{HCl}} = 0.2 \text{ mol/L}$. فم، كل لحظة مختارة نأخذ 5.0 mL من هذا المزيج و نسكبها في بشرير سعة 150 mL يحتوي،

50 mL من ماء شديد البرودة و بعض قطرات من صمغ النشأ أو التبودان . نغادر محتوي البشير بمحلول لتتوكم بقات

الصوديوم $(2\text{Na}^+_{(aq)} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)})$ ذي التركيز المول $C_{\text{Na}} = 0.025 \text{ mol/L}$ (تفاعل 2) ثم نسجيل الحجم المضاف عند

التكافؤ: V_E : هذه النتائج المتحصلة عليها في الجدول التالي :

... v_E ...

t (min)	3	6	10	15	20	30	40	50	60
V _E (mL)	3,1	5,7	8,5	11,3	13,4	16,2	17,8	18,8	19,3

1. اكتب معادلة التفاعل (1) النمذج للتحويل الحادث علما أن الثنائيات (Ox / réd) الداخلة في التفاعل هي :

$$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) / \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \quad , \quad \text{I}_{2(\text{aq})} / \text{I}^{-}(\text{aq})$$

2. انجز جدولاً لتتقدم هذا التفاعل . 3. لماذا يجب وضع الجزء المأخوذ في 50 mL من ماء شديد البرودة و ذلك قبل المعالجة ؟

4. أعط معادلة التفاعل (2) النموذج لتحويل المعايير:

h. ما هي معنات هذا التحول ؟ b. اوجد علاقة بين كمية مادة ثنائي البود المتشكل في التحول (I) ، التي كمن المول للمحول

المعيار لنوعية نتائج الصوديوم و حجم المحلول المعيار المسكوب عند ذوال لون المحلول (الحجم المكافئ) في كل معيار ق.

- c. استنتج العلاقة بين تقدم التفاعل (1) ، التركيز المولي للمحلول المعيار لتيوكبريتات الصوديوم و الحجم المكافئ .
d. انشأ جدولاً يعطي التقدم x للتفاعل (1) بدلالة الزمن t .
5. ارسـم المنحنى $x = f(t)$. 6. عين قيمة سرعة التفاعل (1) في اللحظة $t = 25 \text{ min}$
7. احسب التقدّم الأعظمي للتفاعل في اللحظة t_{∞} . b. استنتج قيمة زمن نصف التفاعل للتفاعل (1)

الحل - 2

1. معادلة التفاعل النموذج للتحويل (1) : $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) / \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) : \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{e}^- = 2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$
 $\text{I}_2(\text{aq}) / \text{I}^-(\text{aq}) : 2 \text{I}^-(\text{aq}) = \text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$
 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) = \text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$
2. جدول التقدم للتفاعل (1) :

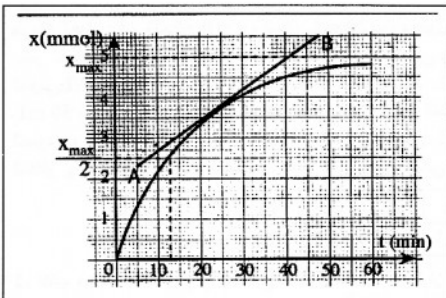
المعادلة	التقدم	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})$	$+ 2 \text{I}^-(\text{aq})$	$= \text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$
الحالة الابتدائية	0	$(n_{\text{ox}})_0$	$(n_{\text{red}})_0$	0
الحالة الانتقالية	x	$(n_{\text{ox}})_0 - x$	$(n_{\text{red}})_0 - 2x$	x
الحالة النهائية	x_{max}	$(n_{\text{ox}})_0 - x_{\text{max}}$	$(n_{\text{red}})_0 - 2x_{\text{max}}$	x_{max}

3. التفاعل (1) بطيء يستمر في التطور من أجل $0 < x < x_{\text{max}}$. إن تعيين تقدم التفاعل x في لحظة t يتطلب توقيف التفاعل ، لهذا الغرض نسكب الجزء المأخوذ في بيشر يحتوي على 50 mL من ماء شديد البرودة .
4. a. التحول (2) سريع و تام .
b. العلاقة بين n_{I_2} المتشكل من التحول (1) ، C_{tit} و V_E
— جدول تقدم تفاعل المعايرة :

المعادلة	التقدم	$\text{I}_2(\text{aq})$	$+ 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$	$= 2 \text{I}^-(\text{aq}) + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$
الحالة الابتدائية	0	$n(\text{I}_2)$	$n_E(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$	0
الحالة النهائية	x_E	$n(\text{I}_2) - x_E$	$n_E(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) - 2x_E$	x_E

- عند التكافؤ : $n(\text{I}_2) - x_E = 0$ و $n_E(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) - 2x_E = 0$ و منه : $x_E = n(\text{I}_2) = n_E(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) / 2$ ، فإن كمية المادة لثنائي اليود المتشكل في كمية المادة في 5 mL من الوسط التفاعلي . و بما أن حجم الوسط التفاعلي 100 mL ، فإن كمية المادة لثنائي اليود المتشكل في التفاعل (1) : $n(\text{I}_2) = 20 n_E(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) / 2 = 10 n_E(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 10 \times C_{\text{tit}} V_E$
c. حسب جدول تقدم التفاعل (1) $n(\text{I}_2)$ المتشكل من التفاعل (1) يساوي التقدم x للتفاعل (1) و منه : $x = 10 \cdot C_{\text{tit}} \cdot V_E$
d. الجدول الذي يعطي التقدم x للتفاعل (1) بدلالة الزمن t :

t (min)	3	6	10	15	20	30	40	50	60
x(mmol)	0,78	1,4	2,1	2,8	3,4	4,1	4,5	4,7	4,8



5. البيان $x = f(t)$:
6. تعيين قيمة سرعة تفاعل (1) في اللحظة $t = 25 \text{ min}$:
نرسم المماس للمنحنى $x = f(t)$ في اللحظة $t = 25 \text{ min}$ ، ثم نعين قيمة الميل لهذا المماس فنحصل على قيمة سرعة التفاعل :
 $v_{25} = (x_B - x_A) / (t_B - t_A) = (5,5 - 2,3) / (48 - 5)$
 $v_{25} = 7,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/min} = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/s}$
7. a. كميات المادة للمفاعلات :
 $(n_{\text{ox}})_0 = C_{\text{ox}} \cdot V_{\text{ox}} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 $(n_{\text{red}})_0 = C_{\text{red}} \cdot V_{\text{red}} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
البحث عن التقدم الأعظمي : من جدول التقدم إذا كان المؤكسد هو المتفاعل المحد فإن $x = 0$ أي $(n_{\text{ox}})_0 - x = 0$
و إذا كان المرجح هو المحد فإن $(n_{\text{red}})_0 - 2x = 0$ أي $x = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
التقدم الأعظمي : $x_{\text{max}} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ إذن المتفاعل المحد هو $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})$
b. زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ يمثل المدة اللازمة لتقدم يساوي نصف التقدم الأعظمي $x = x_{\text{max}} / 2$
من البيان و من أجل $x = x_{\text{max}} / 2 = 2,5 \text{ mmol}$ نجد : $t_{1/2} = 13 \text{ min}$

التمرين 1

- نُشاهد ظهور اللون الأصفر عند إضافة محلول حمض كلور الهيدروجين إلى محلول ثيوكبريتات الصوديوم (2Na^+ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)
1. على ماذا يدل تشكل اللون الأصفر ؟ 2. هل هذا التحول الكيميائي بطيء أم سريع ؟
 3. اقترح طريقة يمكنك من تقدير سرعة التفاعل .

الحل 1

1. يدل تشكل اللون الأصفر على تشكل راسب للكبريت .

2. هذا التحول الكيميائي سريع . $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{S}(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}$
3. اقترح طريقة تمكن من تقدير سرعة التفاعل : طريقة قياس الضغط (قياس ضغط غاز $\text{SO}_2(\text{g})$ المتشكل عند أزمنة مختلفة)

التمرين 2

نترك قطعة مصقولة من الحديد عرضة للهواء الرطب بعد عدة أسابيع نلاحظ ظهور بقع بنية اللون (صدأ الحديد) في بعض الأماكن من القطعة .

1. على ماذا يدل تشكل صدأ الحديد ؟ 2. اكتب معادلة التفاعل الكيميائي الحادث .

3. ماذا يمكن القول عن هذا التفاعل من حيث التطور ؟

الحل 2

1. يدل تشكل صدأ الحديد على أن الحديد قد تفاعل مع ثنائي الأوكسجين ليتشكل أوكسيد الحديد Fe_2O_3 .

2. كتابة معادلة التفاعل الكيميائي الحادث : $4 \text{Fe}(\text{s}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$

3. ماذا يمكن القول عن هذا التفاعل من حيث التطور : التفاعل بطيء .

التمرين 3

نسكب محلولاً لثنائي اليود في محلول لثيوكبريتات الصوديوم . يزول لون محلول ثنائي اليود بسرعة .

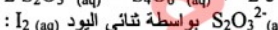
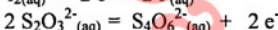
1. ما هي الثنائيات Ox / réd الداخلة في هذا التفاعل ؟ 2. اكتب المعادلات النصفية الخاصة بها .

3. اكتب معادلة تفاعل الأكسدة الإرجاعية الحادث . 4. كيف تفسر زوال اللون الملاحظ ؟

الحل 3

1. الثنائيات Ox/Red الداخلة في التفاعل هي : $\text{I}_2(\text{aq}) / \text{I}^-(\text{aq})$ و $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$.

2. كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها :



3. — كتابة معادلة تفاعل أكسدة شوارد الثيوكبريتات $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$ بواسطة ثنائي اليود $\text{I}_2(\text{aq})$:



4. نفسر زوال اللون الملاحظ : ثنائي اليود $\text{I}_2(\text{aq})$ هو الفرد الحامل للون الأسمر ، عند تلامسه بمحلول لثيوكبريتات الصوديوم

يتفاعل معه بسرعة و يختفي فيزول معه لونه أي اللون الأسمر .

التمرين 4

نسكب محلول بيروكسوديكبريتات البوتاسيوم في محلول يود البوتاسيوم . يظهر اللون الأسمر ببطء .

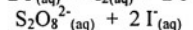
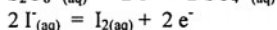
1. ما هي الثنائيات Ox / réd الداخلة في هذا التفاعل ؟ 2. اكتب المعادلات النصفية الخاصة بها .

3. اكتب معادلة تفاعل الأكسدة الإرجاعية الحادث . 4. كيف تفسر ظهور اللون الأسمر ؟

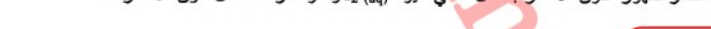
الحل 4

1. الثنائيات Ox/Red الداخلة في التفاعل هي : $\text{I}_2(\text{aq}) / \text{I}^-(\text{aq})$ و $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) / \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

2. كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية :



3. استنتاج المعادلة الإجمالية للتفاعل :



4. نفسر ظهور اللون الأسمر بتشكّل ثنائي اليود $\text{I}_2(\text{aq})$ وهو الفرد الحامل للون الأسمر .

التمرين 5

عندما نسكب محلولاً حمضاً من برمنغنات البوتاسيوم في الماء الأكسجيني نلاحظ انطلاق غاز و زوال لون محلول برمنغنات

البوتاسيوم . 1— ما هو هذا الغاز و كيف نتعرف عليه ؟

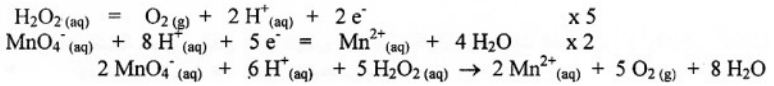
2— اكتب معادلة تفاعل الأكسدة الإرجاعية الحادث مع تعيين المؤكسد و المرجع علماً أن الماء الأكسجيني هو محلول مائي

لبيروكسيد ثنائي الهيدروجين H_2O_2 يشارك في ثنائيتين Ox / réd و هما : $(\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}))$ ، $(\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O})$

الحل 5

1— هذا الغاز هو ثنائي الأوكسجين $\text{O}_2(\text{g})$ و نتعرف عليه بتقريب عود تقاب مشتمل منه فنلاحظ ازدياد في حجم الشعلة .

2— كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها ثم استنتاج معادلة الأكسدة الإرجاعية :



التمرين 6-

- إن معدن الصوديوم يتفاعل بشدة عندما يلامس الماء ، فنلاحظ انطلاق غاز .
 الثنائيان Ox / red الداخلتان في التفاعل هي : $(\text{Na}^+(\text{aq}) / \text{Na}(\text{s}))$ و $(\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2(\text{g}))$
 1. ما هو الغاز المنطلق وكيف نتعرف عليه ؟ 2. عين المؤكسد والمرجع . 3. اكتب معادلة التفاعل الممنذج للتحويل الحادث .

الحل - 6

1. هذا الغاز هو ثنائي الهيدروجين $\text{H}_2(\text{g})$ و نتعرف عليه بتقريب عود ثقاب مشتعل منه فنلاحظ حدوث فرقة .
 2. المؤكسد هو H_2O والمرجع هو $\text{Na}(\text{s})$. 3. كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها ثم استنتاج معادلة الأكسدة الإرجاعية :

$$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{HO}^-(\text{aq})$$

$$\text{Na}(\text{s}) = \text{Na}^+(\text{aq}) + 1\text{e}^- \quad \times 2$$

$$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Na}(\text{s}) \rightarrow 2\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{HO}^-(\text{aq})$$

التمرين 7-

- عندما تسكب محلولاً لكبريتات النحاس II على برادة الحديد ، و بعد الرج ، يحدث تفاعل أكسدة إرجاعية و يزول تدريجياً اللون الأزرق للمحلول .
 1. اكتب معادلة تفاعل الأكسدة الإرجاعية الحادث مع تعيين الثنائيين Ox / red الداخلة في التفاعل .
 2. على ماذا يدل زوال اللون الأزرق ؟ هل هذا التفاعل بطيء أم سريع ؟ 3. كيف يتم الكشف عن الشوارد المتشكلة ؟

الحل - 7

1. الثنائيات Ox/Red الداخلة في التفاعل هي : $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) / \text{Fe}(\text{s})$ و $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}(\text{s})$

$$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Cu}(\text{s})$$

$$\text{Fe}(\text{s}) = \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$$

 - استنتاج معادلة التفاعل الأكسدة الإرجاعية :

$$\text{Fe}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) = \text{Cu}(\text{s}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$$

 2. يدل زوال اللون الأزرق : شاردة النحاس $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ هو الفرد الحامل للون الأزرق ، عند تلامسه مع $\text{Fe}(\text{s})$ يتفاعل معه بسرعة و يختفي فيزول معه لونه أي اللون الأزرق . هذا التفاعل سريع .
 3. يتم الكشف عن الشوارد المتشكلة : نرشح ناتج التفاعل ، و نضيف للرشاحة محلول الصود $(\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}))$ فيتشكل راسب أخضر يمكن التعرف عليه على أنه : $\text{Fe}(\text{OH})_2$ و هذا دلالة على أن شوارد الحديد Fe^{2+} قد تشكلت في التفاعل السابق .

التمرين 8-

- نغير في وسط حمضي حجماً $V = 25 \text{ mL}$ من محلول عديم اللون للماء الأكسجيني ذي التركيز المولي C بواسطة محلول برمنغنات البوتاسيوم تركيزه المولي $C' = 0,13 \text{ mol/L}$. 1. ما هي الثنائيات (Ox/ red) الداخلة في التفاعل ؟
 2. اكتب معادلة التفاعل الحادث في الوسط الحمضي بين الماء الأكسجيني و شوارد البرمنغنات .
 3. كيف تكشف عن حدوث التكافؤ ؟ 4. انجز جدولاً لتقدم تفاعل المعايرة : نرسم بـ x_E لقيمة x_{max} عند التكافؤ .
 5. استنتج العلاقة بين C ، V ، C' و V_E . 6. احسب C .

الحل - 8

1. الثنائيات (Ox/ red) الداخلة في التفاعل هي : $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ و $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) / \text{Mn}^{2+}(\text{aq})$
 2. كتابة معادلة التفاعل الحادث في الوسط الحمضي بين الماء الأكسجيني و شوارد البرمنغنات :

$$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) = \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \quad \times 5$$

$$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O} \quad \times 2$$

 - استنتاج المعادلة الإجمالية للتفاعل :

$$2\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) = 2\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 5\text{O}_2(\text{g}) + 8\text{H}_2\text{O}$$

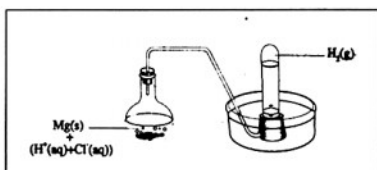
 3. نكشف عن حدوث التكافؤ : عندما نضيف قطرة من البرمنغنات و يبقى لونها البنفسجي لا يزول .
 4. جدول تقدم تفاعل المعايرة :

معادلة التفاعل	$2\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 5\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) = 2\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 5\text{O}_2(\text{g}) + 8\text{H}_2\text{O}$				
الحالة الابتدائية	$C' \cdot V' \text{ mol}$	$C \cdot V \text{ mol}$.	0	0
الحالة عند التكافؤ	$C' \cdot V_{\text{eq}} - 2x_{\text{eq}}$	$C \cdot V - 5x_{\text{eq}}$.	$2x_{\text{eq}}$	$5x_{\text{eq}}$

5. استنتج العلاقة بين C ، V ، C' و V_E : عند التكافؤ : $V'_E \cdot C' = C \cdot V$: $C' \cdot V_{\text{eq}} - 2x_{\text{eq}} = 0 \Rightarrow x_{\text{eq}} = C' \cdot V_{\text{eq}} / 2$: $C \cdot V - 5x_{\text{eq}} = 0 \Rightarrow x_{\text{eq}} = (C \cdot V) / 5$: $C \cdot V - 5x_{\text{eq}} = 0$: و منه : $C = (5 C' \cdot V_{\text{eq}}) / (5 \cdot 10^{-2})$. $(C' \cdot V_{\text{eq}}) / 2 = (C \cdot V) / 5 \Rightarrow C = (5 C' \cdot V_{\text{eq}}) / 2V = (5 C' \cdot V_{\text{eq}}) / (5 \cdot 10^{-2})$

6. حساب C : بمعرفة القيمة العددية لـ V_{eq} يمكن حساب C من التطبيق العددي لـ $C = (5 C' \cdot V_{eq}) / (5 \cdot 10^{-2})$.

التمرين 9



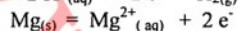
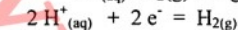
ندخل في بالون كتلة $m = 36,45 \text{ mg}$ من المغنيزيوم $Mg(s)$ و حمضا من محلول حمض كلور الهيدروجين $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ من $H^+(aq) + Cl^-(aq)$ ذي التركيز المولي $1,0 \text{ mol/L}$ ثم نضيف حمضا $V_2 = 20 \text{ mL}$ من الماء .
ننقل الدورق بسدادة مزودة بأنبوب انطلق موصول إلى مقياس مدرج و منكمس في حوض مائي .

1. اكتب معادلة التفاعل المنمذج للتحويل الحادث .
2. خلال 15 min يتجمع $31,0 \text{ mL}$ من ثنائي الهيدروجين . هل يمكن اعتبار التفاعل قد انتهى ؟ $V_m = 22,4 \text{ L/mol}$.

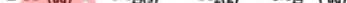
الحل 9

1. كتابة معادلة التفاعل المنمذج للتحويل الحادث :

— التنايتين Ox/Red الداخليتين في التفاعل هي : $H^+(aq) / H_2(g)$ و $Mg^{2+}(aq) / Mg(s)$
— كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها :



— استنتاج المعادلة الإجمالية للتفاعل :



2. هل يمكن اعتبار التفاعل قد انتهى :

— تحديد كمية المادة للمتفاعلات في الجملة الابتدائية : $n(H^+(aq)) = [H^+(aq)] \cdot V_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} = 10 \text{ mmol}$
— $n_{Mg} = m/M = (36,45 \cdot 10^{-3})/24,3 = 1,5 \text{ mmol}$

— جدول يصف تطور الجملة :

معادلة التفاعل	$Mg(s)$	+	$2 H^+(aq)$	=	$Mg^{2+}(aq)$	+	$H_2(g)$
الحالة الابتدائية	1,5 mmol		10 mmol		0		0
الحالة النهائية	$1,5 - x_{max}$		$10 - 2 x_{max}$		x_{max}		x_{max}

6- تحديد المتفاعل المحد وقيمة التقدم الأعظمي : إما $1,5 - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 1,5 \text{ mmol}$

أو $10 - 2 x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 5 \text{ mmol}$

إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{max} = 1,5 \text{ mmol} = n(Mg)_i$ و منه : المغنيزيوم هو المتفاعل المحد .
من المعطيات : خلال 15 min يتجمع $31,0 \text{ mL}$ من $H_2(g)$ أي $n(H_2) = V/V_m = (31 \cdot 10^{-3})/22,4 = 1,38 \text{ mmol}$
حجم $H_2(g)$ المنطلق أقل من $x_{max} = 1,5 \text{ mmol}$ ، إذن التفاعل لم ينتهي خلال 15 min .

التمرين 10

نعتبر التفاعل ذي المعادلة التالية : $2A + B = C + D$

إذا كانت السرعة الحجمية لاختفاء المتفاعل A هي $0,2 \text{ mol / (L} \cdot \text{min)}$ ، أحسب السرعة الحجمية لتشكّل الناتج C .

الحل 10

اعطاء عبارة سرعة التفاعل بدلالة المشتقة الزمنية للتركيز :

معادلة التفاعل	2 A	+	B	=	C	+	D
الحالة الابتدائية	$n_1 \text{ mol}$		n_2		n_3		n_4
حالة كيفية	$n_1 - 2 x$		$n_2 - x$		x		x

السرعة الحجمية لاختفاء المتفاعل A هي : $v_A = - 1/V \cdot d/dt(n_1 - 2 x) = 2/V \cdot dx/dt$

C هي : $v_C = 1/V \cdot dx/dt \Rightarrow v_C = 0,1 \text{ mol / (L} \cdot \text{min)}$ نجد : $v_A / v_C = 2$

التمرين 11

نضع في بيشر 50 cm^3 من محلول برمنغنات البوتاسيوم المحمض ذي التركيز المولي $0,01 \text{ mol/L}$ ثم نضيف إليها 50 cm^3 من محلول لحمض الأكساليك ($H_2C_2O_4$) فنلاحظ زوال اللون البنفسجي كليا بعد 140 s .

1. هل التفاعل الحادث سريع أم بطيء ؟ 2. احسب السرعة الحجمية المتوسطة لاختفاء شوارد البرمنغنات خلال هذه المدة .

الحل 11

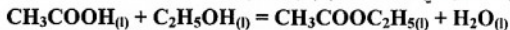
1. التفاعل الكيميائي الحادث بطيء .

2. حساب السرعة الحجمية المتوسطة لاختفاء شوارد البرمنغنات بعد 140 s : زوال اللون البنفسجي : شاردة MnO_4^- هو الفرد

الحامل للون البنفسجي ، عند تلامسه مع $H_2C_2O_4$ يتفاعل معه و يختفي فيزول معه لونه أي $n(MnO_4^-)_{140s} = 0$
 $n(MnO_4^-) = C \cdot V = 0,01 \cdot 0,05 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ لدينا : $v = -1/V \cdot \Delta n(MnO_4^-) / \Delta t$
 و منه : $v = -1/0,1 \cdot (0 - 5 \cdot 10^{-4}) / (140) = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}$

التمرين 12

نعتبر التفاعل ذي المعادلة الكيميائية التالية :



يمثل البيان التالي تغيرات كمية المادة لـ $CH_3COOC_2H_5$ المتشكل بدلالة الزمن .

1. احسب السرعة المتوسطة في المجال الزمني $[120 ; 360s]$

2. احسب سرعة التفاعل عند اللحظة $t = 0$. 3. عين بيانيا زمن نصف التفاعل .

الحل - 12

1. حساب السرعة المتوسطة في المجال $[120 ; 360s]$:

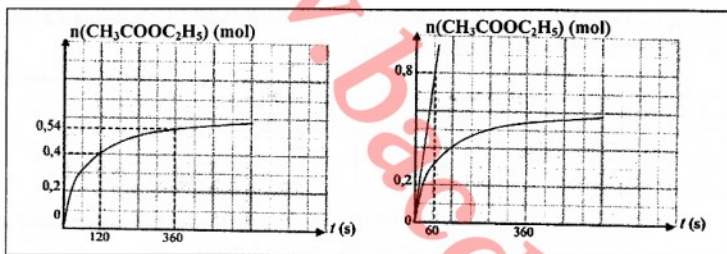
$$v_M = \Delta n / \Delta t = (0,54 - 0,40) / (240) = 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/s}$$

2. السرعة عند $t = 0$: نعتبر المماس للمنحنى عند النقطة التي فاصلتها $t = 0$ s ،

نحسب معامل توجيه المماس للمنحنى فنحصل على : $v_0 = dx/dt = (0,8 - 0)/(60 - 0) = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/s}$

3. تعيين بيانيا زمن نصف التفاعل : نلاحظ في البيان أن : $x_f = 0,6 \text{ mol}$ عند $t = t_{1/2}$ ، $x = x_f / 2 = 0,3 \text{ mol}$

من القراءة البيانية نحصل على : $t_{1/2} = 60 \text{ s}$



التمرين 13

ندرس تطور تفاعل بين حجم $V_1 = 200 \text{ mL}$ من محلول يحتوي على شوارد

اليود $I^-(aq)$ وحجم $V_2 = 200 \text{ mL}$ من محلول يحتوي على شوارد

بيروكسوديكبريتات $S_2O_8^{2-}(aq)$. تكتب معادلة التفاعل :



يمثل المنحنى التالي تغيرات تقدم التفاعل x بدلالة الزمن :

هل الإقتراحات التالية صحيحة أم خاطئة ؟

1. السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظة $t = 0 \text{ min}$ ، معدومة .

2. السرعة الحجمية للتفاعل خلال ساعة تكون أعظمية .

3. السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظة $t = 40 \text{ min}$ تساوي $2,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/(L} \cdot \text{min)}$

الحل - 13

1. خاطئة : عظي ، 2. خاطئة : معدومة ، 3. صحيح : نحسب معامل

توجيه المماس للمنحنى في اللحظة $t = 40 \text{ min}$ باعتبار نقطتين و منه نحصل

على : $k = dx/dt = 10^{-3} / (18 - 10,5) / (68 - 4) = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/min}$

ثم نحسب الحجم الكلي : $V = V_1 + V_2 = 400 \text{ mL}$ و منه نحسب السرعة

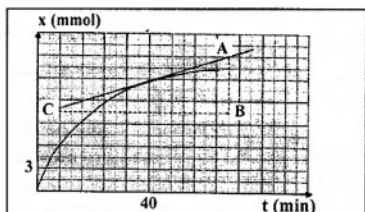
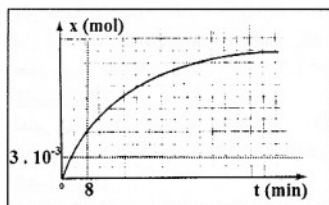
الحجمية : $v = k/V = (1,2 \cdot 10^{-4}) / 0,4 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/(L} \cdot \text{min)}$

التمرين 14

في درجة حرارة ثابتة و عند اللحظة $t = 0$ ، نسكب في محلول مائي ليود البوتاسيوم $(K^+(aq) + I^-(aq))$ الماء الأكسجيني

$H_2O_2(aq)$ و قليل من حمض الكبريت المركز . فكان حجم الوسط التفاعلي $V = 200 \text{ mL}$. شوارد اليود تتأكسد بواسطة

الماء الأكسجيني وفق التفاعل ذي المعادلة : $H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 I^-(aq) \rightarrow I_2(aq) + 2 H_2O(l)$



بطريقة مختارة و مناسبة تتابع تطور $[I_2]$ في المزيج الذي يبقى حجمه ثابتاً و ندون النتائج في الجدول :

t (min)	0	1	2	4	6	8	12
$[I_2]$ (mmol/L)	0	1,1	2,1	3,7	4,6	5, 5	6,6
t (min)	16	20	30	40	60	120	
$[I_2]$ (mmol/L)	7,3	7,7	8,2	8,5	8,7	8,7	

1. انجز جدولاً لتقدم التفاعل و عبر عن كميات المادة بدلالة التقدم .

2. احسب التقدم x من أجل مختلف الأزمنة (t) المعطاة في الجدول و ارسم المنحنى $x = f(t)$ من أجل $0 < t < 40 \text{ min}$

3. a. عرف السرعة الحجمية للتفاعل و عين قيمها في اللحظات $t = 0$ و $t = 10 \text{ min}$.

b. ماذا يمكن القول عن السرعة عند $t = 100 \text{ min}$.

c. كيف تفسر تطور سرعة التفاعل .

الحل - 14

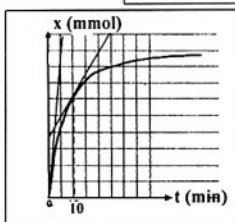
أ- جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$2 I^-_{(aq)} + H_2O_{2(aq)} + 2 H^+_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2 H_2O$
الحالة الابتدائية	$n(I^-) \text{ mol}$ $n(H_2O_2) \text{ mol}$ $n(H^+) \text{ mol}$ 0 .
الحالة الإنتقالية	$n(I^-) - 2 x$ $n(H_2O_2) - x$ $n(H^+) - 2 x$ x .
الحالة النهائية	$n(I^-) - 2 x_{\text{max}}$ $n(H_2O_2) - x_{\text{max}}$ $n(H^+) - 2 x_{\text{max}}$ x_{max} .

2. حساب التقدم x من أجل مختلف الأزمنة (t) المعطاة في الجدول و رسم المنحنى الممثل لـ $x = f(t)$:

عند مختلف الأزمنة (t) لدينا : $n(I_2) = x$. و من جهة أخرى : $n(I_2) = [I_{2(aq)}]_t \cdot V$ ، و منه : $x = 0,2 [I_{2(aq)}]_t$. و منه :

t (min)	0	1	2	4	6	8	12
x (mmol)	0	0,22	0,42	0,74	0,92	1,10	1,32
t (min)	16	20	30	40	60	120	
x (mmol)	1,46	1,54	1,64	1,70	1,74	1,74	



رسم المنحنى الممثل لـ $x = f(t)$:

3. a. تعريف السرعة الحجمية للتفاعل و تعيين قيمها في اللحظات $t = 0$ و $t = 10 \text{ min}$:

قيمة السرعة الحجمية عند اللحظة t تساوي إلى معامل توجيه المماس للمنحنى k عند هذه

اللحظة مقسوم على حجم وسط التفاعل . لتحديد هذه القيمة عند اللحظة t نرسم المماس للمنحنى

$x = f(t)$ عند اللحظة t ثم نختار نقطتين كما في الشكل :

$$v_0 = 1/V_s \cdot (dx/dt) = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{min)}$$

$$v_{10} = 1/V_s \cdot (dx/dt) = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/(L} \cdot \text{min)}$$

b. يمكن القول عن السرعة عند $t = 100 \text{ min}$: نلاحظ المنحنى له خط مقارب أفقي معادلته :

$x = 1,74$ و منه عند اللحظة $t = 100 \text{ min}$ يكون تركيز $[I_{2(aq)}]$ ثابت ، و منه المماس للمنحنى عند هذه اللحظة أفقي أي

ينطبق على الخط المقارب الأفقي و منه يكون ميله $dx/dt = 0$ و منه نستنتج أن السرعة تتعدم كذلك : $v(t) = dx/dt = 0$

c. تفسير تطور سرعة التفاعل : خلال التفاعل ، تركيز المتفاعلات يتناقص ، علماً أن تركيز المتفاعلات هو عامل حركي و منه

عند الإصطدامات الفعالة ينقص . إذن سرعة التفاعل تتناقص .

التمرين 15

نحضر محلولين :

— (S_1) محلول حمض لبرمنغنات البوتاسيوم فيه $[MnO_4^-] = 10^{-3} \text{ mol/L}$

— (S_2) محلول لحمض الأوكزاليك $(H_2C_2O_4)$ تركزه المولي

$[H_2C_2O_4] = 10^{-1} \text{ mol/L}$ عند اللحظة $t = 0$ نمذج 50 mL من المحلول

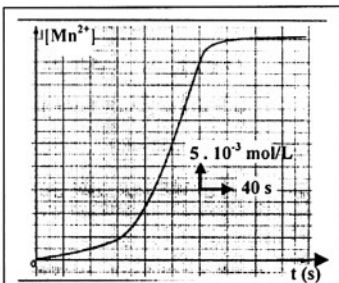
(S_1) مع 50 mL من المحلول (S_2) .

1. اكتب معادلة التفاعل الحادث ، 2. احسب كميات المادة الابتدائية لأنواع

المتفاعلة . 3. هل تكفي كمية مادة الحمض المستعمل لزال لون شوارد

البرمنغنات في المزيج ؟ علل . 4. يمثل البيان التالي تطور تركيز شوارد

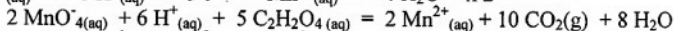
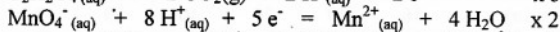
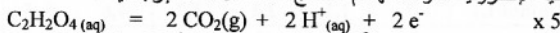
المنقير $[Mn^{2+}]$ بدلالة الزمن . احسب السرعة الحجمية لتشكل شوارد



المغنيز في اللحظات : $t_3 = 280s$, $t_2 = 200s$, $t_1 = 80s$. ماذا تستنتج ؟

الحل - 15

1- كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها ثم استنتاج معادلة الأكسدة الإرجاعية :



2. حساب كميات المادة الابتدائية للمفاعلات : $n(C_2H_2O_4) = [C_2H_2O_4] \cdot V_{C_2H_2O_4} = 10^{-1} \cdot 50 \cdot 10^{-3} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$$n(MnO_4^-) = [MnO_4^-] \cdot V_{MnO_4^-} = 10^{-3} \cdot 50 \cdot 10^{-3} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

3. - جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$5 C_2H_2O_4(aq) + 2 MnO_4^-(aq) + 6 H^+(aq) = 2 Mn^{2+}(aq) + 10 CO_2(g) + 8 H_2O$					
الحالة الابتدائية	$5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	$5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$	زيادة	0	0	زيادة
الحالة النهائية	$5,0 \cdot 10^{-3} - 5 x_{\max}$	$5,0 \cdot 10^{-5} - 2 x_{\max}$	زيادة	$2 x_{\max}$	$10 x_{\max}$	زيادة

$$- \text{المفاعل المحد} : \text{إما } 5,0 \cdot 10^{-3} - 5 x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{أو } 5,0 \cdot 10^{-5} - 2 x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

إذن : $x_{\max} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$. إذن يوجد متفاعل محد و هو شاردة البرمنغنات MnO_4^- .

و منه محلول البرمنغنات هو الذي ينتهي أولا أي كمية مادة الحمض المستعمل كافية لزوال لون شوارد البرمنغنات في المزيج .

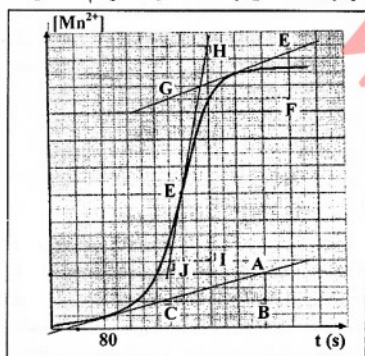
4. حساب السرعة الحجمية لتشكل شوارد المغنيز في اللحظات التالية : $t_3 = 280s$, $t_2 = 200s$, $t_1 = 80s$: نرسم المماس للمنحن عند هذه اللحظة t ثم نحسب الميل كما يلي :

$$v_{80} = d[Mn^{2+}]/dt = AB/CB = 3,38 \cdot 10^{-7} \text{ mol/(L.s)}$$

$$v_{200} = d[Mn^{2+}]/dt = HI/JI = 6,25 \cdot 10^{-6} \text{ mol/(L.s)}$$

$$v_{280} = d[Mn^{2+}]/dt = EF/GF = 4,72 \cdot 10^{-6} \text{ mol/(L.s)}$$

في بداية التفاعل يكون التركيز المولي لشوارد المغنيز ضعيف ، لهذا سرعة التفاعل ضعيفة ، و بمرور الزمن يستمر التفاعل و تتشكل شوارد المغنيز فيزداد تركيزها فتزداد معه سرعة التفاعل . و بمرور الزمن يستمر التفاعل و تتناقص معه كميات المتفاعلات و عندها تتناقص معها سرعة التفاعل . حيث نقول في هذه الحالة أن شوارد المغنيز هي وسيط ذاتي للتفاعل فهو يسرع التفاعل بزيادة تركيزه .



التمرين - 16

لدراسة تطور التفاعل بين شوارد اليود $I_2(aq)$ وشوارد بروكسوديكبريتات $(S_2O_8^{2-})$.

نضيف عند اللحظة $t = 0$ حجما قدره 50 mL من محلول

(S_1) ليود البوتاسيوم $(K^+(aq) + I_2(aq))$ تركيزه المولي $C_1 = 10^{-2} \text{ mol/L}$

إلى 50 mL من محلول (S_2) لبروكسوديكبريتات البوتاسيوم $(2K^+ , S_2O_8^{2-})$ تركيزه المولي $C_2 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

نضيف للمزيج الناتج (S) قليلا من صمغ النشا . في لحظة t نأخذ 10 mL من المحلول (S) ونضيف إليها كمية من الماء البارد لإيقاف التفاعل ، ثم نعاير كمية مادة ثنائي اليود المتشكل في اللحظة السابقة t بواسطة محلول (S') لثيو كبريتات الصوديوم $(2Na^+ , S_2O_3^{2-})$ تركيزه المولي $C' = 10^{-1} \text{ mol/L}$. لكن حجم المحلول (S') الضروري لاختفاء اللون الأزرق (الذي يدل على وجود ثنائي اليود) . فنحصل على النتائج التالية :

t(s)	0	5	10	15	20	25	30	35	40
$n(I_2)10^{-5} \text{ mol}$	0	2	3,4	4,4	5,2	5,8	6,2	6,6	7

علما أن الثنائيين الداخلتين في تفاعل المعايرة هي : $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ و $I_2(aq)/I^-(aq)$

1. اكتب معادلة التفاعل الكيميائي الذي يحدث أثناء المعايرة .

2. اوجد العلاقة بين كمية مادة اليود و الحجم V' .

3. ارسم بيان الدالة $n(I_2) = f(t)$ باستعمال السلم : 1 cm لكل 5 min ، 1 cm لكل 10^{-2} mol

4. انطلاقا من البيان :

a. اوجد قيمة السرعة الحجمية المتوسطة لتشكل ثنائي اليود بين اللحظتين : $t_1 = 10 \text{ min}$ و $t_2 = 20 \text{ min}$

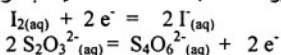
b. اوجد قيمة السرعة الحجمية الحظية لتشكل ثنائي اليود في اللحظة $t_1 = 10 \text{ min}$

5. إذا علمت أن الثنائيات الداخلة في التفاعل المدروس هي : $(I_2(aq)/I^-(aq))$ ، $(S_2O_8^{2-}(aq)/SO_4^{2-}(aq))$.

- a. اكتب معادلة التفاعل الكيميائي الذي يحدث عند مزج المحلولين S_1 و S_2 .
b. استنتج العلاقة بين سرعة اختفاء $S_2O_8^{2-}(aq)$ وسرعة التفاعل .
c. احسب السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t = 15 \text{ min}$

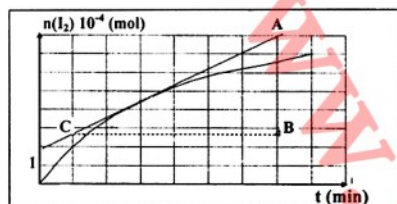
الحل - 16

1. كتابة معادلة التفاعل الكيميائي الذي يحدث أثناء المعايرة . — كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها :



— كتابة معادلة أكسدة $S_2O_3^{2-}(aq)$ بواسطة $I_2(aq)$: $I_2(aq) + 2S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow 2I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$
2. العلاقة بين كمية مادة اليود و الحجم V' :

المعادلة	التقدم	$I_2(aq)$	$+ 2S_2O_3^{2-}(aq)$	$= 2I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$
الحالة الابتدائية	0	$n(I_2)$	$n_E(S_2O_3^{2-})$	0
الحالة النهائية	x_E	$n(I_2) - x_E$	$n_E(S_2O_3^{2-}) - 2x_E$	$2x_E$



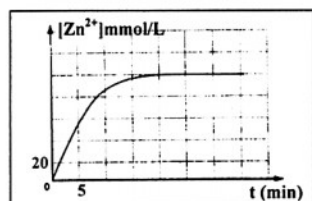
عند التكافؤ : $n(I_2) - x_E = 0$ و $n_E(S_2O_3^{2-}) - 2x_E = 0$ ومنه :
 $x_E = n(I_2) = n_E(S_2O_3^{2-}) / 2$
في 10 mL و هذا في $C' V'$: $n(I_2) = n_E(S_2O_3^{2-}) / 2 = 0,5 \text{ C}' V'$
من الوسط التفاعلي . أما في الوسط التفاعلي الكلي أي في 100 mL :
 $n(I_2) = 10 n_E(S_2O_3^{2-}) / 2 = 5 \text{ C}' V'$
3. رسم بيان الدالة $n(I_2) = f(t)$ باستعمال السلم :
1 cm لكل 5 min ، 1 cm لكل 10^{-2} mol

4. a. إيجاد قيمة السرعة الحجمية المتوسطة لتشكّل ثنائي اليود بين اللحظتين : $t_1 = 10 \text{ min}$ و $t_2 = 20 \text{ min}$:
 $v_m = 1/V \cdot \Delta n / \Delta t = 1/0,1 \cdot 10^{-4} (5,2 - 3,4) / (10) = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / (\text{L} \cdot \text{min})$ (في 100 mL من الوسط التفاعلي)
b. إيجاد قيمة السرعة الحجمية اللحظية لتشكّل ثنائي اليود في اللحظة $t_1 = 15 \text{ min}$: نعتبر المماس للمنحنى عند النقطة التي فاصلتها $t_1 = 15 \text{ min}$ ، نحسب معامل توجيه المماس k للمنحنى باعتبار نقطتين ومنه نحصل على السرعة الحجمية للتفاعل :
 $k = dn(I_2)/dt = AB/CB = (5,3 \cdot 10^{-4}) / (6 \cdot 5) = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol/min}$
 $v(t) = 1/V \cdot k = k/0,1 = 1,76 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / (\text{L} \cdot \text{min})$

5. a. كتابة معادلة التفاعل الكيميائي الذي يحدث عند مزج المحلولين S_1 و S_2 :
1. — كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية : $S_2O_8^{2-}(aq) + 2e^- = 2SO_4^{2-}(aq)$
 $2I^-(aq) = I_2(aq) + 2e^-$
— استنتاج المعادلة الإجمالية للتفاعل : $S_2O_8^{2-}(aq) + 2I^-(aq) = 2SO_4^{2-}(aq) + I_2(aq)$
b. استنتاج العلاقة بين سرعة اختفاء $S_2O_8^{2-}(aq)$ وسرعة التفاعل :
— تشكيل جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$2I^-(aq) + S_2O_8^{2-}(aq) \rightarrow$	$I_2(aq) + 2SO_4^{2-}(aq)$
الحالة الابتدائية	$n_1 \text{ mol}$	$n_2 \text{ mol}$
حالة كيفية	$n_1 - 2x$	$n_2 - x$

- c. حساب السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t = 15 \text{ min}$: نعتبر المماس للمنحنى عند النقطة التي فاصلتها $t = 15 \text{ min}$ ، نحسب معامل توجيه المماس k للمنحنى باعتبار نقطتين ومنه نحصل على سرعة التفاعل :
 $v = dn(I_2)/dt = AB/CB = (5,3 \cdot 10^{-4}) / (6 \cdot 5) = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol/min}$



التبرين - 17

- محلول حمض كلور الماء $H^+(aq) + Cl^-(aq)$ يؤثر على التوتياء فينتج غاز ثنائي الهيدروجين $H_2(g)$ وتشكّل الشوارد $Zn^{2+}(aq)$. عند اللحظة $t = 0$ نضع كتلة $m = 2,3 \text{ g}$ من مسحوق التوتياء في بالون يحتوي على حجم $V = 100 \text{ mL}$ من محلول حمض كلور الماء تركيزه $C_A = 0,2 \text{ mol/L}$. إن متابع تطور هذا التحول تمكن من رسم البيان $[Zn^{2+}] = f(t)$. 1. اكتب معادلة التفاعل المنمذج للتحول .
2. قدم جدولاً لتقدم التفاعل . عين المتفاعل المحدد، استنتج علاقة بين $[Zn^{2+}]$ و x

3. عرف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ثم عين قيمته .
 4. عين تركيب الوسط التفاعلي عند اللحظتين : $t = t_{1/2}$ و $t = t_f$ لحظة إنتهاء التفاعل .
 5. عين السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t = 0$ ثم عند اللحظة $t = t_{1/2}$ ثم عند اللحظة $t = t_f$.

الحل - 17

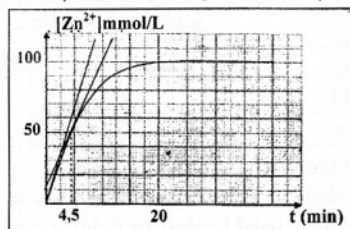
1. كتابة معادلة التفاعل المنمذج للتحويل : - الشائيتين Ox/Red الداخلتين في التفاعل : $Zn^{2+}_{(aq)} / Zn_{(s)}$ ، $H^+_{(aq)} / H_2(g)$ ،
 $2 H^+_{(aq)} + 2 e^- = H_{2(g)}$
 - كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها :
 $Zn_{(s)} = Zn^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$
 - استنتاج معادلة التفاعل المنمذج للتحويل :
 $2 H^+_{(aq)} + Zn_{(s)} = H_{2(g)} + Zn^{2+}_{(aq)}$
 2. جدول تقدم التفاعل وتعيين المتفاعل المحد ثم استنتاج علاقة بين $[Zn^{2+}]$ و x :
 - تحديد كمية المادة للمتفاعلات في الجملة الكيميائية الابتدائية : $n(H^+_{(aq)}) = [H^+_{(aq)}] \cdot V = c_A \cdot V = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
 $n_{Zn} = m/M = (2,3)/65,4 = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
 - جدول يصف تطور الجملة :

معادلة التفاعل	$Zn_{(s)}$	+	$2 H^+_{(aq)}$	=	$Zn^{2+}_{(aq)}$	+	$H_{2(g)}$
الحالة الابتدائية	$3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$		$2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$		0		0
الحالة النهائية	$3,5 \cdot 10^{-2} - x_{\max}$		$2,0 \cdot 10^{-2} - 2 x_{\max}$		x_{\max}		x_{\max}

- تحديد المتفاعل المحد وقيمة التقدم الأعظمي : إما $x_{\max} = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ أو $x_{\max} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
 $2,0 \cdot 10^{-2} - 2 x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
 إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $n(H^+)_i = x_{\max} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$. ومنه : حمض كلور الماء هو المتفاعل المحد .
 - استنتاج علاقة بين $[Zn^{2+}]$ و x :
 عند مختلف الأزمنة (t) لدينا : $n(Zn^{2+}) = x$ و من جهة أخرى : $n(Zn^{2+}) = [Zn^{2+}]_t \cdot V$ ، ومنه : $[Zn^{2+}]_t = x/0,1$
 3. تعريف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ثم تعيين قيمته : عند $t = t_{1/2}$: $x = x_{\max} / 2 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. هذه القيمة توافق على البيان : $0,5 x_{\max} / V = (5 \cdot 10^{-3})/0,1 = 50 \text{ mmol/L}$
 $t = t_{1/2} = 4,5 \text{ min}$ فاصلة هذه القيمة توافق :
 4. عين تركيب الوسط التفاعلي عند اللحظتين : $t = t_{1/2} = 4,5 \text{ min}$:

معادلة التفاعل	$Zn_{(s)}$	+	$2 H^+_{(aq)}$	=	$Zn^{2+}_{(aq)}$	+	$H_{2(g)}$
الحالة الابتدائية	$3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$		$2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$		0		0
الحالة النهائية	$3,5 \cdot 10^{-2} - x_{\max}$		$2,0 \cdot 10^{-2} - 2 x_{\max}$		x_{\max}		x_{\max}
$t = t_{1/2}$	$3,00 \cdot 10^{-3}$		$1,0 \cdot 10^{-2}$		$5,0 \cdot 10^{-3}$		$5,0 \cdot 10^{-3}$
$t = t_f$	$2,5 \cdot 10^{-2}$		0		$1,0 \cdot 10^{-2}$		$1,0 \cdot 10^{-2}$

5. تعيين السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t = 0$ ثم عند اللحظة $t = t_{1/2}$: نرسم المماس للمحنى عند هذه اللحظة ثم نحسب الميل كما يلي :
 $v_0 = 1/V_s \cdot (dx/dt) = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/(L} \cdot \text{min)}$
 $v_{t_{1/2}} = 1/V_s \cdot (dx/dt) = 8,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{min)}$



التمرين - 18

- عند إماهة السكاروز $C_{12}H_{22}O_{11}$ ينتج متماكبان : الغلوكوز $C_6H_{12}O_6 (G)$ والفريكتوز $C_6H_{12}O_6 (F)$ وفقا للتفاعل ذي المعادلة :
 $C_{12}H_{22}O_{11(aq)} + H_2O(l) \rightarrow C_6H_{12}O_{6(aq)} + C_6H_{12}O_{6(aq)}$
 يوجد في المخبر محلول (S) للسكاروز تركيزه المولي $[S]_i = 0,4 \text{ mol/L}$. خلال الإماهة ندرس تغيرات [S] بدلالة الزمن t عن طريق المعايرة مع العلم أن الماء استعمل بزيادة . نحصل على الجدول التالي :

t (min)	0	100	300	500	700	900	1100
[S] (mol/L)	$4 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$7,5 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$9,3 \cdot 10^{-3}$
$y = [S]_i - [S] \text{ (mol/L)}$							

1. قدم جدولا لتقدم التفاعل .
 2. عرف السرعة الحجمية للتفاعل ثم بين أنها تكتب على الشكل : $v = dy/dt$ ماذا تمثل الكمية $y = [S]_i - [S]$ ؟
 3. اكمل الجدول ثم أرسم البيان : $y = [S]_i - [S] = f(t)$. 4. ادرس تطور سرعة التفاعل اعتمادا على البيان $y = f(t)$

الناتج	المفاعلات	التقدم	
	$C_{12}H_{22}O_{11(aq)} + H_2O(l) \rightarrow C_6H_{12}O_{6(aq)} + C_6H_{12}O_{6(aq)}$		معادلة التفاعل
0	زيادة	$n_0 \text{ mol}$	الحالة الابتدائية
x	زيادة	$n_0 - x$	الحالة الافتتاحية
x_{max}	زيادة	$n_0 - x_{max}$	الحالة النهائية

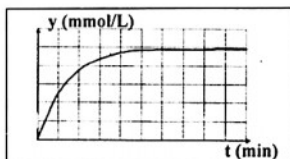
2. تعريف سرعة التفاعل : قيمة المشتقة dx/dt عند نقطة من المنحنى تسمح بتحديد معامل توجيه المماس للمنحنى عند تلك النقطة . السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة t معرفة بالعلاقة التالية : $v(t) = 1/V \cdot dx/dt$. يكفي إذن إجراء النسبة بين قيمة المشتقة و حجم وسط التفاعل للحصول على قيمة هذه السرعة .

— نبين أنها تكتب على الشكل : $v = dy/dt$ لدينا : $y = n_0/V - (n_0 - x)/V = x/V \Rightarrow dy/dt = 1/V \cdot dx/dt \dots (1)$
 $v = - 1/V \cdot d(nS)/dt = - 1/V \cdot d/dt (n_0 - x) = - 1/V \cdot d(n_0)/dt + 1/V \cdot dx/dt$
 $v = 0 + 1/V \cdot dx/dt = 1/V \cdot dx/dt \Rightarrow v = dy/dt$
 — الكمية $y = [S]_i - [S]$ تمثل التركيز المولي للسكراروز في اللحظة t .

3. اكمال الجدول السابق ثم رسم البيان $y = [S]_i - [S] = f(t)$:

t (min)	0	100	300	500	700	900	1100
[S] (mol/L)	$4 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$7,5 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$9,3 \cdot 10^{-3}$
$y = [S]_i - [S] \text{ (mol/L)}$	0	1	2,5	3,25	3,63	3,81	3,91

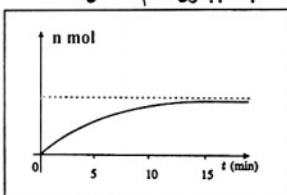
4. دراسة تطور سرعة التفاعل اعتمادا على البيان $y = f(t)$: قيمة السرعة الحجمية عند اللحظة t تساوي إلى معامل توجيه المماس للمنحنى عند هذه اللحظة . لتحديد هذه القيمة عند اللحظة t نرسم المماس للمنحنى $y = f(t)$ عند اللحظة t ثم نحسب الميل . السرعة تتناقص إلى أن تتعدم لأن المماس للمنحنى يؤول إلى مستقيم يوازي محور الأزمنة . العامل الحركي المسؤول عن تطور v هو تراكيز المتفاعلات لأن نقصان للسرعة يرجع إلى نقصان تراكيز المتفاعلات .



التمرين 19

نعتبر التفاعل ذو المعادلة الإجمالية التالية : $5 Br^- + BrO_3^- + 6 H^+ = 3 Br_2 + 3 H_2O$:

1— عند اللحظة $t = 0$ لدينا كميات المادة التالية : $n_{Br^-} = 12 \text{ mol}$, $n_{BrO_3^-} = 2 \text{ mol}$, $n_{H^+} = 12 \text{ mol}$. اعط حصة المادة عند اللحظات التالية : $t = 0$, $t \rightarrow \infty$, $t = t_{1/2}$ مع تبرير الحسابات بجدول تقدم التفاعل .



2— المنحنى في الشكل المرفق يمثل في نفس شروط 1— تطور n_{Br_2} بدلالة الزمن .

— اعد رسم المنحنى مع إظهار سلم الإحداثيات .

— ارسم في نفس المعلم البيانات :

$$n(H^+) = k(t) \quad , \quad n(Br^-) = h(t) \quad , \quad n(BrO_3^-) = g(t)$$

— ما قيمة السرعة الحجمية للتفاعل عند $t = 0$ ، علما أن حجم المحلول

هو $V = 100 \text{ mL}$.

الحل - 19

1— اعطاء حصة المادة : شكل جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$5 Br^- + BrO_3^- + 6 H^+ = 3 Br_2 + 3 H_2O$			
الحالة الابتدائية	12 mol	2 mol	12	0
الحالة النهائية	$12 - 5 x_{max}$	$2 - x_{max}$	$12 - 6 x_{max}$	$3 x_{max}$

— حساب التقدم الأعظمي : إما $12 - 5 x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 2,4 \text{ mol}$

أو $12 - 6 x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 2 \text{ mol}$ أو $2 - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 2 \text{ mol}$

إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{max} = 2 \text{ mol}$. ومنه H^+ و BrO_3^- المتفاعلات المحدان .

— كتابة المعادلة الإجمالية مع حصة المادة :

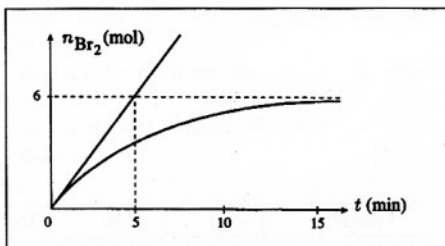
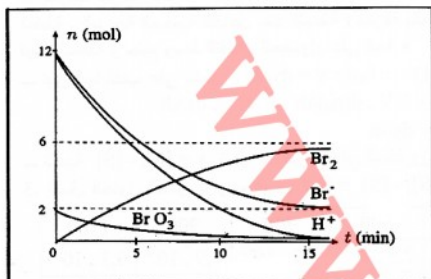
معادلة التفاعل	5 Br ⁻	+	BrO ₃ ⁻	+	6 H ⁺	=	3 Br ₂	+	3 H ₂ O
t = 0	12 mol		2 mol		12		0		.
t = t _{1/2}	7 mol		1 mol		6 mol		3 mol		.
t → ∞	2 mol		0 mol		0 mol		6 mol		.

2- اعادة رسم المنحى مع اظهار سلم الإحداثيات : انظر الشكل أسفله .

ب- رسم في نفس المعلم البيانات : $n(\text{H}^+) = k(t)$ ، $n(\text{Br}^-) = h(t)$ ، $n(\text{BrO}_3^-) = g(t)$:

ج- قيمة السرعة الحجمية للتفاعل عند $t = 0$: $v = 1/V \cdot dx/dt = 1/3V \cdot d(n(\text{Br}_2))/dt$: ومنه : $d(n(\text{Br}_2))/dt = 6/5 = 1,2 \text{ mol/min}$

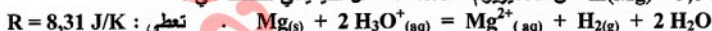
ميل المماس : $v = 1/(3 \cdot 0,1) \cdot 1,2 = 4 \text{ mol/(min} \cdot \text{L)}$.



التمرين 20

في بالون حجمه $V = 500 \text{ mL}$ ، عند الدرجة $\theta = 20^\circ \text{C}$ نتابع بطريقة قياس الضغط (Pressiometrie) التحول الكيميائي بين حجم $V' = 200 \text{ mL}$ من محلول حمض الكلور ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) تركيزه المولي $C = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ و كتلة

$m(\text{Mg}) = 9,0 \text{ cg}$ من المغنيزيوم . معادلة التفاعل الكيميائي الحادث هي :



أ- ما هي المتفاعلات و النواتج في هذا التحول ؟ ب- احسب كمية المادة الابتدائية للمتفاعلات .

ج- هل أحد المتفاعلات يكون محد للتفاعل ؟ برر إجابتك .

د- الضغط الجوي في شروط التجربة هو : $P_{\text{atm}} = 1,009 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. نقيس الضغط P للغاز في البالون عند لحظات مختلفة

. تعطى العبارة التالية : $P = P_{\text{atm}} + P_{\text{H}_2}$ نحصل على جدول القيم التالية :

t(s)	0	18	52	71	90	115	144
P (10^5 Pa)	1,009	1,034	1,097	1,127	1,159	1,198	1,239
t(s)	160	174	193	212	238	266	290
P (10^5 Pa)	1,261	1,273	1,294	1,297	1,297	1,297	1,297

— اوجد العبارة الحرفية للتقدم x بدلالة P_{H_2}

ع- مثل بيانيا تغيرات التقدم x بدلالة الزمن . السلم : 1 cm يمثل 20 s (الفواصل) ، 1 cm يمثل $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$. (الترتيب)

ف- حدد زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$. ج- حدد السرعة الحجمية عند اللحظة $t = 180 \text{ s}$

هـ- حدد عند اللحظة $t = 180 \text{ s}$ حجم ثنائي الهيدروجين المتشكل و تركيز شوارد Mg^{2+} في وسط التفاعل .

الحل 20

أ- المتفاعلات هي : المغنيزيوم Mg(s) و شوارد الأكسونيوم $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ و النواتج هي : شوارد المغنيزيوم $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ و ثنائي

الهيدروجين $\text{H}_2(\text{g})$ و الماء H_2O .

ب- حساب كمية المادة الابتدائية للمتفاعلات : $n_{\text{Mg}} = m/M = (9,0 \cdot 10^{-2})/24,3 = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$:

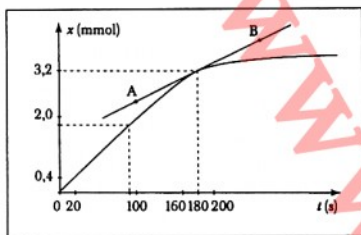
$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot V' = 1,0 \cdot 10^{-1} \cdot 2,0 \cdot 10^{-1} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

ج- أحد المتفاعلات يكون محد للتفاعل : للإجابة على هذا السؤال نشكل جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	Mg(s)	+	$2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	=	$\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$	+	$\text{H}_2(\text{g})$	+	$2 \text{H}_2\text{O}$
الحالة الابتدائية	$3,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$		$2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$		0		0		
الحالة النهائية	$3,7 \cdot 10^{-3} - x_{\text{max}}$		$2,0 \cdot 10^{-2} - 2 x_{\text{max}}$		x_{max}		x_{max}		

- بـ حساب التقدم الأعظمي : إما $3,7 \cdot 10^{-3} - x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ أو $2,0 \cdot 10^{-2} - 2 x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
- إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{\max} = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = n(\text{Mg})$ ومنه : المغنيزيوم هو المتفاعل المحد .
- دـ كتابة العبارة الحرفية للتقدم x بدلالة P_{H_2} : حسب قانون الغاز المثالي و جدول تقدم التفاعل :
- لدينا : $P_{\text{H}_2} = P - P_{\text{atm}}$, $T = 293 \text{ K}$, $V = 3,00 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$: $n_{\text{H}_2} = (P_{\text{H}_2} \cdot V) / (R \cdot T) = x(t)$
- ومنه : $n_{\text{H}_2} = x = f(t)$: ومنه نشكل جدول لـ :

t(s)	0	18	52	71	90	115	144	160	174	193	212	238	266	290
x(mmol)	0	0,31	1,10	1,45	1,85	2,33	2,83	3,10	3,25	3,42	3,51	3,55	3,55	3,55



عـ تمثيل بيانيا تغيرات التقدم x بدلالة الزمن : انظر الشكل المرفق .

- فـ زمن نصف التفاعل : نلاحظ في الجدول : $t_{1/2} = 88 \text{ s}$.
- عند $t = t_{1/2}$: $x = x_{\max} / 2 = 1,78 \text{ mmol}$.
- من القراءة البيانية نحصل على : $t_{1/2} = 88 \text{ s}$.

غـ تحديد السرعة الحجمية عند اللحظة $t = 180 \text{ s}$: بيانيا ، قيمة السرعة الحجمية عند اللحظة t تساوي إلى معامل توجيه المماس للمنحنى k عند هذه اللحظة مقسوم على حجم وسط التفاعل . لتحديد هذه القيمة عند اللحظة $t = 180 \text{ s}$ نرسم المماس للمنحنى $x = f(t)$ عند اللحظة $t = 180 \text{ s}$ ثم نختار

نقطتين كما في الشكل : $v(t) = 1/V \cdot dx/dt = k/V = 4,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}$:

هـ تحديد عند اللحظة $t = 180 \text{ s}$ حجم ثاني الهيدروجين المتشكل و تركيز شوارد Mg^{2+} في وسط التفاعل : بيانيا ، نحدد عند اللحظة $t = 180 \text{ s}$: $x(t = 180 \text{ s}) = 3,32 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ، حسب جدول تقدم التفاعل السابق ،

نستنتج أن : $n_{\text{H}_2} = x = 3,32 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ وأن : $n \text{Mg}^{2+} = x = 3,32 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ومنه حجم ثاني

الهيدروجين المتشكل : $V_{(\text{H}_2)} = n_{\text{H}_2} \cdot V_M$: نحسب الحجم المولي (أي حجم $n = 1 \text{ mol}$ من الغاز المثالي :

$V_{(\text{H}_2)} = 0,08 \text{ L}$: ومنه حجم ثاني الهيدروجين : $V_M = (R \cdot T) / P = (8,31 \cdot 293) / (1,009 \cdot 10^5) = 24,1 \text{ L}$

$[\text{Mg}^{2+}] = n \text{Mg}^{2+} / V_s = (3,32 \cdot 10^{-3}) / (2,0 \cdot 10^{-1}) = 1,66 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

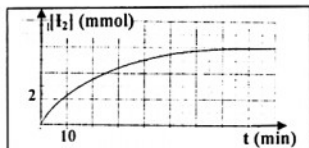
التمرين 21ـ

عند اللحظة $t = 0$ نمزج حجم $V_1 = 500 \text{ mL}$ من محلول مائي S_1 لبيروكسيدكبريتات البوتاسيوم $2\text{K}^+(\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})$

تركيزه $C_1 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ و حجم $V_2 = 500 \text{ mL}$ من محلول مائي S_2 يود البوتاسيوم $\text{I}^-(\text{aq}) + \text{K}^+(\text{aq})$ تركيزه C_2

عند لحظات مختلفة نأخذ عينات من المزيج و نبردها بوضعيها في الجليد المذاب . نعاير ثاني اليود المتشكل خلال التحول .

يمكن عندئذ رسم المنحنى الممثل لتغيرات التركيز $[\text{I}_2(\text{aq})]$ بدلالة الزمن .



هـ لماذا نبرد العينة في الجليد ؟

بـ ما هي الثنائيات Ox/Red الداخلية في التفاعل المدروس ؟

جـ ما هو الفرد الكيميائي الذي أرجع ؟ برر إجابتك .

دـ ما هو الفرد الكيميائي الذي تأكد ؟ برر إجابتك .

هـ اكتب معادلة التفاعل الأكسدة الإرجاعية بين هاذين الفردين .

زـ حدد كمية المادة الابتدائية للمتفاعلات الموضوعه .

حـ بعد تشكيل جدول تقدم التفاعل ، بين أن المنحنى الممثل لتغيرات التقدم x بدلالة الزمن يتطور بنفس الكيفية بالنسبة للمنحنى $[\text{I}_2(\text{aq})] = f(t)$ الموضح في الشكل .

دـ احسب السرعة الحجمية للتحويل الكيميائي المدروس عند اللحظة $t = 25 \text{ mn}$.

هـ حدد التركيز المولي النهائي لثاني اليود $[\text{I}_2(\text{aq})]$. استنتج أن أحد المتفاعلات الموضوعه هو متفاعل محد .

زـ اعط تعريف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ و حدد قيمته .

الحل 21ـ

هـ نبرد العينة في الجليد : لتوقيف التفاعل من أجل تحديد كمية ثاني اليود عند اللحظة t .

بـ الثنائيات Ox/Red الداخلية في التفاعل المدروس هي : $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) / \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ و $\text{I}_2(\text{aq}) / \text{I}^-(\text{aq})$.

جـ الفرد الذي أرجع هو $\text{I}^-(\text{aq})$ لأنه اكتسب إلكترونات .

دـ الفرد الكيميائي الذي تأكد هو $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})$ لأنه فقد إلكترونات .

هـ كتابة معادلة التفاعل الأكسدة الإرجاعية بين هاذين الفردين :

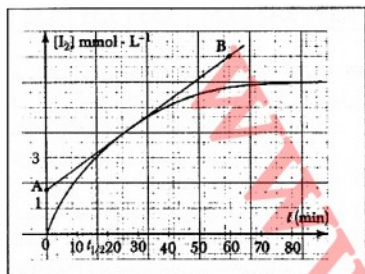
$2 \text{I}^-(\text{aq}) = \text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$: $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = 2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

معادلة التفاعل الأكسدة الإرجاعية بين هاذين الفردين : $2 \text{I}^-(\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) = \text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

زـ تحديد كمية المادة الابتدائية للمتفاعلات الموضوعه :

$n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})) = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \cdot V_1 = 1,5 \cdot 10^{-2} \cdot 5,00 \cdot 10^{-1} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
معادلة الإتحلال تكتب: $\text{KI}(\text{s}) \rightarrow \text{K}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq})$ و منه نستنتج: $[\text{I}^-(\text{aq})] = \text{C}_2$ و منه: $n(\text{I}^-) = \text{C}_2 \cdot V_2 = 5,0 \cdot 10^{-1} \cdot \text{C}_2$ و منه تشكيل جدول تقدم التفاعل:

معادلة التفاعل	$2 \text{I}^-(\text{aq})$	$+ \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) \rightarrow$	$\text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$
الحالة الابتدائية	$5,0 \cdot 10^{-1} \cdot \text{C}_2 \text{ mol}$	$7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	0
الحالة النهائية	$5,0 \cdot 10^{-1} \cdot \text{C}_2 - 2 x_{\text{max}}$	$7,5 \cdot 10^{-3} - x_{\text{max}}$	x_{max}



نلاحظ أن: $n(\text{I}_2) = x(t)$ (المتشكل) و لدينا: $[\text{I}_2(\text{aq})] = n(\text{I}_2)/V$ ومنه: $x(t)$ و $[\text{I}_2(\text{aq})]$ هما مقدارين متناسبين. إذن المنحنى الممثل لتغيريات التقدم x بدلالة الزمن يتطور بنفس الكيفية بالنسبة للمنحنى $[\text{I}_2(\text{aq})] = f(t)$
لـ حساب السرعة الحجمية للتحويل المدروس عند اللحظة $t = 25 \text{ mn}$
 $v(t = 25 \text{ mn}) = 1/V \cdot d\{x(t)\}/dt = d\{x(t)/V\}/dt = d[\text{I}_2]/dt$
يمكن تحديد بيانيا قيمة السرعة الحجمية عند اللحظة t تساوي إلى معامل توجيه المماس للمنحنى عند هذه اللحظة. لتحديد هذه القيمة عند اللحظة $t = 25 \text{ mn}$ نرسم المماس للمنحنى $[\text{I}_2(\text{aq})] = f(t)$ عند اللحظة $t = 25 \text{ mn}$ ثم نختار نقطتين كما في الشكل:
 $v(t = 25 \text{ mn}) = 8,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{mn})$

لـ تحديد التركيز المولي النهائي لثلاثي اليود $[\text{I}_2(\text{aq})]$ على المنحنى نقرأ: $[\text{I}_2(\text{aq})]_f = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.
استنتاج أن أحد المتفاعلات الموضوعة هو متفاعل محد: و بما أن $x_{\text{max}} = [\text{I}_2(\text{aq})]_f \cdot V$ نحصل على:
 $x_{\text{max}} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ و من جهة أخرى كمية المادة الابتدائية لـ بيروكسيد بيرات $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})$ تساوي إلى $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.
نستنتج أن $\text{I}^-(\text{aq})$ هو المتفاعل المحد.

لـ إعطاء تعريف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ وتحديد قيمته: عند $t = t_{1/2}$ لدينا: $x = x_{\text{max}}/2$ و هذا ما يوافق:

$$[\text{I}_2(\text{aq})] = [\text{I}_2(\text{aq})]_{\text{max}}/2 = 3 \text{ mmol/L} \quad \text{لـ القراءة على المنحنى نجد: } t_{1/2} = 17 \text{ mn}$$

لـ حساب التركيز الابتدائي C_2 لمحلول يود البوتاسيوم: حسب جدول تقدم التفاعل: $n(\text{I}^-) = 5,0 \cdot 10^{-1} \cdot \text{C}_2 - 2 x_{\text{max}}$
و حيث أن $\text{I}^-(\text{aq})$ هو المتفاعل المحد، إذن: $\text{C}_2 = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ $\Rightarrow 5,0 \cdot 10^{-1} \cdot \text{C}_2 - 2 x_{\text{max}} = 0$

التمرين 22

ندرس تفاعل إمالة chlorure tertibutyle $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl}$ من أجل ذلك نسكب حجم $V = 2,0 \text{ mL}$ من محلول $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl}$ تركيزه الكتلي $s = 4,0 \text{ g/L}$ في بشر. عند اللحظة $t = 0$ ، نسكب في هذا المحلول 80 mL من مذيب يتكون من 95 % ماء و 5 % acetone. بواسطة كومبيوتر موصول إلى جهاز قياس الناقلية G يسجل قيم التوتر ثم عن طريق الحساب يعطي الناقلية النوعية الموافقة σ فنحصل على جدول القيم التالية:

$t(\text{s})$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110
$\sigma(\mu\text{S}/\text{cm})$	0	52,79	74,53	99,38	121,1	142,9	161,5	177	192,5	205	214,3	226,7
$t(\text{s})$	120	140	160	190	220	240	285	315	365	375	380	450
$\sigma(\mu\text{S}/\text{cm})$	232,9	248,4	260,9	273,3	279,5	285,7	291,9	295	298,1	298,1	298,1	298,1

معادلة التفاعل المدروس تكتب: $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} = (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH} + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

لـ اشرح لماذا هذا التفاعل يمكن متابعته بطريقة قياس الناقلية. لـ احسب كمية المادة الابتدائية للمتفاعلات.

لـ اكتب العبارة الحرفية للناقلية النوعية σ للمحلول بدلالة التقدم x .

لـ لماذا عند $t = 0$ الناقلية النوعية للوسط التفاعلي σ معدومة؟ لـ اعط عبارة الناقلية النوعية σ_f في نهاية التفاعل.

لـ احسب التقدم الأعظمي x_{max} . لـ انطلاقا من العبارات في لـ د و لـ و من قيمة x_{max} ، حدد عبارة التقدم x عند

اللحظة t كيفية بدلالة $\sigma(t)$ و σ_f . لـ اكتب جدول القيم التي يأخذها التقدم x عند كل لحظة. لـ ارسم المنحنى: $x = f(t)$

السلم: 1 cm تمثل 25 s، 2 cm تمثل $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$. لـ عرف ثم حدد زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

لـ حدد قيمة السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظتين $t = 60 \text{ s}$ و $t = 200 \text{ s}$.

لـ بمقارنة القيمتين للسرع المحسوبة سابقا حدد تطور السرعة خلال هذا التفاعل. برر هذا التطور. كيف يمكن تبريره بيانيا؟

أ- شرح لماذا هذا التفاعل يمكن متابعته بطريقة قياس الناقلية : لأنه تتشكل شوارد مثل $\text{H}^+(\text{aq})$ و $\text{Cl}^-(\text{aq})$.

ب- حساب كمية المادة الابتدائية للمفاعلات : $n(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl} = m/M = (2,0 \cdot 10^{-3} \cdot 92,5) / 8,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

ج- جدول تقدم التفاعل : $\text{CH}_3)_3\text{C-Cl} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3)_3\text{C-OH} + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

معادلة التفاعل	$\text{CH}_3)_3\text{C-Cl} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3)_3\text{C-OH} + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$				
الحالة الابتدائية	$8,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$	مذيب	0	0	0
الحالة النهائية	$8,6 \cdot 10^{-5} - x_{\text{max}}$	مذيب	x_{max}	x_{max}	x_{max}

د- كتابة العبارة الحرفية للناقلية النوعية σ للمحلول بدلالة التقدم x : من التعريف : $\sigma = \sum \lambda_i [X_i]$ لدينا إذن :

$$[\text{H}^+(\text{aq})] = [\text{Cl}^-(\text{aq})] = x(t)/V \text{ لدينا } \sigma = \lambda_{\text{H}^+} [\text{H}^+(\text{aq})] + \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-(\text{aq})]$$

$$\sigma(t) = (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) \cdot x/V$$

هـ عند اللحظة $t = 0$ الناقلية النوعية للوسط التفاعلي σ معدومة : عند اللحظة $t = 0$ لم تتشكل بعد الشوارد H^+ و Cl^- أما الشوارد H^+ و HO^- للماء فتركيزها صغير جدا . ومنه لا توجد شوارد في المحلول ومنه الناقلية النوعية σ معدومة .

و- عبارة الناقلية النوعية σ_f في نهاية التفاعل : في نهاية التفاعل : $x = x_{\text{max}}$ ومنه : $\sigma_f = (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) \cdot x_{\text{max}}/V$

ز- حساب التقدم الأعظمي x_{max} : حسب جدول تقدم التفاعل : $x_{\text{max}} = 8,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

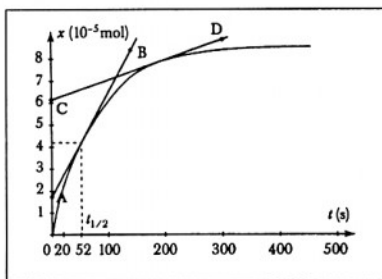
ح- تحديد عبارة التقدم x عند اللحظة t كدالة $\sigma(t)$ و σ_f : لدينا : $\sigma(t) = (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) \cdot x/V$

$$\sigma(t) / \sigma_f = x / x_{\text{max}} \text{ ومنه } \sigma_f = (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) \cdot x_{\text{max}}/V$$

$$x = x_{\text{max}} \cdot \sigma(t) / \sigma_f = 8,6 \cdot 10^{-5} \cdot \sigma(t) / \sigma_f = 8,6 \cdot 10^{-5} \cdot \sigma(t) / 298,1$$

ط- جدول القيم التي يأخذها التقدم x عند كل لحظة :

t(s)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	110
x(10 ⁻⁵ mol)	0	1,5	2,2	2,9	3,5	4,1	4,7	5,1	5,5	5,9	6,5
t(s)	120	140	160	190	220	240	285	315	365	380	450
x(10 ⁻⁵ mol)	6,7	7,2	7,5	7,8	8,1	8,2	8,4	8,5	8,6	8,6	8,6



ز- رسم المنحنى : $x = f(t)$: انظر الشكل .

ك- تحديد زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$: زمن نصف التفاعل هي اللحظة أين :

$$x = x_{\text{max}} / 2 = 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

بالقراءة على المنحنى نجد : $t_{1/2} = 52 \text{ s}$

ل- تحديد قيمة السرعة الحمية للتفاعل عند اللحظتين $t = 60 \text{ s}$

و $t = 200 \text{ s}$: نرسم المماس للمنحنى عند هذه اللحظة t ثم نحسب الميل

$$v_{60} = 1/V_s \cdot (dx/dt) = 1/(V_s) \cdot (x_B - x_A) / (t_B - t_A)$$

$$v_{60} = 1/(8,2 \cdot 10^{-2}) \cdot (8,4 \cdot 10^{-5} - 1,8 \cdot 10^{-5}) / (140 - 0)$$

$$v_{60} = 5,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol (L} \cdot \text{s)}$$

$$v_{200} = 1/V_s \cdot (dx/dt) = 1/(V_s) \cdot (x_D - x_C) / (t_D - t_C)$$

$$v_{200} = 1/(8,2 \cdot 10^{-2}) \cdot (8,9 \cdot 10^{-5} - 6,2 \cdot 10^{-5}) / (300 - 0)$$

$$v_{200} = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol (L} \cdot \text{s)}$$

م- تحديد تطور السرعة خلال هذا التفاعل : نلاحظ أن $v_{200} < v_{60}$. إذن السرعة

تتناقص . ومنه تركيز المتفاعلات كذلك يتناقص . ببساطة ، نلاحظ أن معامل توجيه

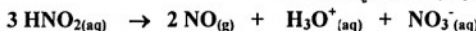
المماس للمنحنى عند لحظات مختلفة قيمته تتناقص .

التمرين 23

في الوسط المائي حمض الأرويتد HNO_2 غير مستقر ويتحول ببطء إلى محلول

حمض الأروت NO_3^- و H^+ وينطلق غاز أحادي أكسيد الأروت NO(g) .

ينمذج التحول بالتفاعل ذي الدعالة :

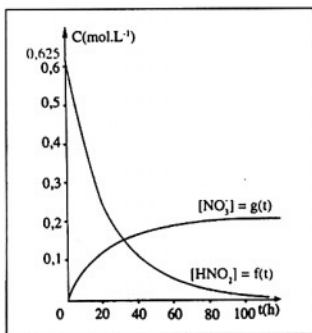


إطلاقاً من محلول الحمض HNO_2 تركيزه المولي C_0 نتابع التحول لنحصل

على المنحنيين $[\text{HNO}_2] = f(t)$, $[\text{NO}_3^-] = g(t)$.

1. قدم جدولاً لتقدم التفاعل ثم استنتج عبارتي $[\text{HNO}_2]$. $[\text{NO}_3^-]$

بدلالة C_0 ، x ، و الحجم V . 2. عرف السرعة الحمية الابتدائية للتفاعل v_0 .



4. عين عند اللحظة t_1 (نقطة تقاطع المنحنين) تراكيز الأفراد المتواجدة في المزيج ثم السرعة الحجمية للتفاعل v_1 عند هذه اللحظة . 5. قارن بين v_0 ، v_1 ، v_0 ، ما هو حينئذ العامل الحركي المراد إيراؤه . 6. في أي لحظة يمكن إعتبار التحول قد انتهى ؟ ما هي قيمة السرعة الحجمية للتفاعل آنذاك ؟

الحل - 23

1. جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$3 \text{HNO}_2(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{NO}(\text{g}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$			
الحالة الابتدائية	$n_0(\text{HNO}_2) \text{ mol}$	0	0	0
الحالة الإنتقالية	$n_0(\text{HNO}_2) - 3x$	$2x$	x	x
الحالة النهائية	$n_0(\text{HNO}_2) - 3x_{\text{max}}$	$2x_{\text{max}}$	x_{max}	x_{max}

استنتاج عبارتي $[\text{HNO}_2]$ ، $[\text{NO}_3^-]$ بدلالة C_0 ، x ، والحجم V في اللحظة t لدينا : $n(\text{HNO}_2) = n_0(\text{HNO}_2) - 3x$ و منه : $[\text{HNO}_2] = (n_0(\text{HNO}_2) - 3x)/V = (n_0(\text{HNO}_2)/V) - 3x/V \Rightarrow [\text{HNO}_2] = C_0 - 3x/V$.

في اللحظة t لدينا : $[\text{NO}_3^-] = x/V \Rightarrow n(\text{NO}_3^-) = x$ حيث x يمثل تقدم التفاعل .

2. تعريف السرعة الحجمية الابتدائية للتفاعل v_0 : قيمة المشتقة dx/dt عند نقطة من منحنى تقدم التفاعل تسمح بتحديد معامل توجيه المماس للمنحنى عند تلك النقطة . السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة t معرفة بالعلاقة التالية : $v(t) = 1/V \cdot dx/dt$.
و منه للحصول على السرعة الحجمية الابتدائية للتفاعل v_0 : نحدد قيمة معامل توجيه المماس للمنحنى عند المبدأ ثم نجري التطبيق العددي في العلاقة : $v(t) = 1/V \cdot dx/dt$. للحصول على السرعة الحجمية الابتدائية بيانيا ، نختار إحدى المنحنيين $g(t)$ أو $f(t)$ — استعمال المنحنى $g(t)$: قيمة المشتقة dc/dt عند نقطة من منحنى $g(t)$ تسمح بتحديد معامل توجيه المماس للمنحنى عند المبدأ و منه : $v(t) = d[\text{NO}_3^-]/dt = dc/dt = 7,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{h)}$

— استعمال المنحنى $f(t)$: قيمة المشتقة dc/dt عند نقطة من منحنى $f(t)$ تسمح بتحديد معامل توجيه المماس للمنحنى عند المبدأ و منه : $d[\text{HNO}_2]/dt$ السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t = 0$ معرفة بالعلاقة التالية :

$$v = -1/V \cdot dx/dt = -1/V \cdot dn(\text{HNO}_2)/dt = -d[\text{HNO}_2]/dt$$

$$-1/V \cdot d[\text{HNO}_2]/dt = -1/V \cdot (d(C_0 - 3x/V)/dt) = -1/V \cdot (dC_0/dt - 3/V \cdot dx/dt)$$

$$-1/V \cdot d[\text{HNO}_2]/dt = -1/V \cdot (-3/V \cdot dx/dt) \Rightarrow d[\text{HNO}_2]/dt = (-3/V \cdot dx/dt)$$

$$\Rightarrow dx/dt = -d[\text{HNO}_2]/dt \cdot V/3$$

$$v(t) = 1/V \cdot dx/dt = 1/V \cdot (-d[\text{HNO}_2]/dt \cdot V/3) = (-d[\text{HNO}_2]/dt)/3$$

$$-d[\text{HNO}_2]/dt = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/(L} \cdot \text{h)}$$

$$v(t) = (-d[\text{HNO}_2]/dt)/3 = (2,5 \cdot 10^{-2})/3 = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{h)}$$

و منه :

ملاحظة : يجب أن نفرق بين سرعة التفاعل و السرعة الحجمية للتفاعل و سرعة التشكل و السرعة الحجمية للتشكل و سرعة الإخفاء و السرعة الحجمية للإخفاء .

4. تعيين عند اللحظة t_1 ، كمية المادة للأنواع المتواجدة في المزيج :

نقطة تقاطع المنحنيين توافق : $[\text{HNO}_2] = [\text{NO}_3^-] = 0,15 \text{ mol/L}$ و من

جدول تقدم التفاعل نجد : $[\text{NO}] = 2 [\text{NO}_3^-] = 0,3 \text{ mol/L}$

و من جدول تقدم التفاعل نجد : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NO}_3^-] = 0,15 \text{ mol/L}$

— السرعة الحجمية للتفاعل v_1 عند هذه اللحظة t_1 : قيمة المشتقة dc/dt عند نقطة

من منحنى $g(t)$ تسمح بتحديد معامل توجيه المماس للمنحنى عند اللحظة t_1 .

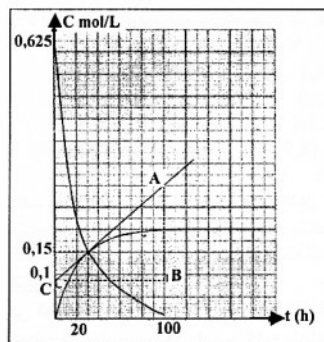
السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t = t_1$ معرفة بالعلاقة التالية : $v(t_1) = dc/dt$

و منه : $v(t_1) = d[\text{NO}_3^-]/dt = (0,21)/100 = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{h)}$

5. المقارنة بين v_1 و v_0 : $v_1 < v_0$. العامل الحركي المراد إيراؤه هو تركيز

المتفاعلات حيث بمرور الزمن تتناقص تراكيز المتفاعلات و منه تتناقص عدد

الإصطدامات الفعالة و منه تتناقص سرعة التفاعل .

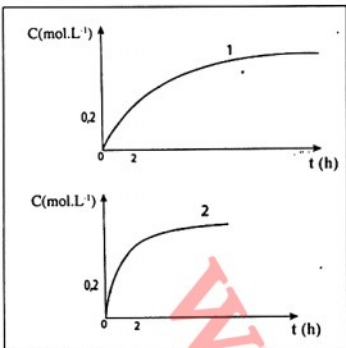


6. اللحظة التي يمكن فيها اعتبار التحول قد إنتهى هي اللحظة أين تتعدم فيها سرعة التفاعل أي المماس عندها يكون تقريبا خط

أفقي و منه ميل هذا المماس عندها معدوم و هذه اللحظة نجدها من المنحنى بالقيمة التقريبية : $t = 100 \text{ h}$.

— قيمة السرعة الحجمية للتفاعل آنذاك معدومة .

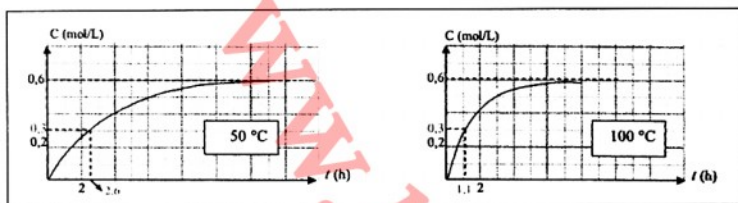
التمرين 24



نعتبر التحول النمذج بالتفاعل ذي المعادلة : $A + B = C + D$.
يمثل البيان (1) تطورات [C] بدلالة الزمن (t) عند درجة حرارة $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ،
و يمثل البيان (2) تطورات [C] بدلالة الزمن (t) عند درجة حرارة $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.
1. اوجد من أجل كل حالة زمن نصف التفاعل ثم قارن بين سرعة التفاعلين .
2. استنتج تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل .

الحل - 24

1. إيجاد زمن نصف التفاعل من أجل كل حالة :
عند $t = t_{1/2}$: $x = x_{\max} / 2 = [C] / 2$.
— عند $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ بياننا نحصل على : $x = [C] / 2 = 0,6 / 2 = 0,3\text{ mol/L}$:
ومنه : $t_{1/2} = 2,6\text{ h}$.
— عند $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ بياننا نحصل على : $x = [C] / 2 = 0,6 / 2 = 0,3\text{ mol/L}$:
ومنه : $t_{1/2} = 1,1\text{ h}$.



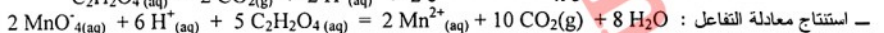
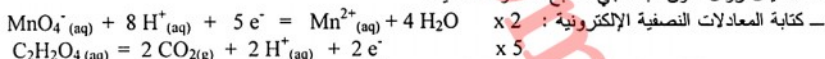
— المقارنة بين سرعة التفاعلين : كلما زادت درجة الحرارة ، نقص زمن نصف التفاعل و زادت سرعة التفاعل .
2. استنتاج تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل : الحرارة عامل حركي يزيد من عدد الإصطدامات الفعالة بين الجزيئات المتفاعلة و منه تزداد فقط سرعة التفاعل و لا يؤثر ذلك على مردود التفاعل .

التمرين 25

نضع في بيشر $v_2 = 200\text{ cm}^3$ من محلول حمض الأسكاليك تركيزه $c_2 = 5 \cdot 10^{-3}\text{ mol/L}$ ، نضيف له $v_1 = 0,2\text{ cm}^3$ من محلول برمنغات البوتاسيوم ذي التركيز $c_1 = 2 \cdot 10^{-1}\text{ mol/L}$ حيث درجة حرارة المزيج $15\text{ }^{\circ}\text{C}$.
1. نلاحظ زوال اللون البنفسجي للمحلول بعد 45 s . a. على ماذا يدل زوال اللون البنفسجي ؟
b. أحسب السرعة الحجمية الوسطية للتفاعل الحادث .
2. ما هو التركيز المولي لحمض الأسكاليك بعد زوال اللون ؟
3. نضيف إلى المزيج السابق $0,2\text{ cm}^3$ من محلول برمنغات البوتاسيوم فيزول لونها بعد 28 s .
a. أحسب السرعة الحجمية الوسطية للتفاعل . b. كيف تفسر تغير قيمة السرعة ؟
4. لو كانت درجة الحرارة $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ في السؤال (a) فإن زوال لون شوارد البرمنغات يستغرق 1 s ، كيف تفسر ذلك ؟

الحل - 25

1. a. يدل زوال اللون البنفسجي : نتبع الخطوات التالية :



b كمية المادة n_{01} لشاردة البرمنغات عند اللحظة $t = 0$: $n_{01} = c_1 \cdot V_1 = 4,0 \cdot 10^{-5}\text{ mol}$

c كمية المادة n_{02} لحمض الأوكزاليك عند اللحظة $t = 0$: $n_{02} = c_2 \cdot V_2 = 1,0 \cdot 10^{-3}\text{ mol}$

d حساب التقدم الأعظمي x_{\max} واستنتاج المتفاعل المحد :

معادلة التفاعل	$2\text{MnO}_4^- (\text{aq})$	$+ 5\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 (\text{aq})$	$+ \dots = \dots + \dots + \dots$
الحالة الابتدائية	$4,0 \cdot 10^{-5}\text{ mol}$	$1,0 \cdot 10^{-3}\text{ mol}$	\dots
الحالة النهائية	$4,0 \cdot 10^{-5} - 2x_{\max}$	$1,0 \cdot 10^{-3} - 5x_{\max}$	\dots

حساب التقدم الأعظمي : إما $4,0 \cdot 10^{-5} - 2x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = 2,0 \cdot 10^{-5}\text{ mol}$ أو

$1,0 \cdot 10^{-3} - 5x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = 2,0 \cdot 10^{-4}\text{ mol}$

إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $i : n(\text{MnO}_4^- (\text{aq})) = 2,0 \cdot 10^{-5}\text{ mol}$. ومنه : شاردة البرمنغات هو المتفاعل المحد .

— دلالة زوال اللون البنفسجي : شوارد $MnO_4^{2-}(aq)$ تلون المزيج باللون البنفسجي ، باختلافها يختفي هذا اللون تدريجيا إلى أن يصبح المزيج شفاف .

1. b. حساب السرعة الحجمية الوسطية للتفاعل الحادث : $v_m = -1/V \cdot \Delta x / \Delta t$

$$d[MnO_4^{2-}]/dt = d/dt(4,0 \cdot 10^{-5} - 2x) / (V) = 1/V \cdot d/dt(4,0 \cdot 10^{-5} - 2x) = -2/V \cdot dx/dt$$

ومنه : $d[MnO_4^{2-}]/dt = -2/V \cdot dx/dt \Rightarrow dx/dt = -d[MnO_4^{2-}]/dt \cdot V/2 = -dn(MnO_4^{2-})/dt \cdot 2$

ومنه : $v_m = -1/2V \cdot \Delta n(MnO_4^{2-}) / \Delta t$ ومنه : $\Delta x / \Delta t = -1/V \cdot \Delta n(MnO_4^{2-}) / \Delta t \cdot 2$

$$v_m = -1/2V \cdot (n(t) - n(0)) / (t - 0) = -1/(2 \cdot 0,2) \cdot (0 - 4,0 \cdot 10^{-5}) / (45 - 0) = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol}/(L \cdot s)$$

2. التركيز المولي لحمض الأزلوك بعد زوال اللون : — حمضية المادة : لدينا $x_{max} = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ ومنه :

معادلة التفاعل	$2 MnO_4^{2-}(aq)$	$+ 5 C_2H_2O_4(aq)$	$+ ... = ... + ... + ...$		
الحالة الابتدائية	$4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$	$1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
الحالة النهائية	$4,0 \cdot 10^{-5} - 2 x_{max}$	$1,0 \cdot 10^{-3} - 5 x_{max}$
الحالة النهائية	0	$9,0 \cdot 10^{-4}$			

إن بعد زوال اللون أي أن التفاعل في حالته النهائية :

$$n(C_2H_2O_4) = 9,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \Rightarrow [C_2H_2O_4] = n(C_2H_2O_4)/V = (9,0 \cdot 10^{-4})/0,2 = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/L$$

3. a. حساب السرعة الحجمية الوسطية للتفاعل : بنفس الطريقة السابقة نجد :

$$v'_m = -1/2V \cdot (n(t) - n(0)) / (t - 0) = -1/(2 \cdot 0,2) \cdot (0 - 4,0 \cdot 10^{-5}) / (28 - 0) = 3,57 \cdot 10^{-6} \text{ mol}/(L \cdot s)$$

3. b. تفسير تغير قيمة السرعة : نلاحظ أن $v'_m > v_m$ أي زادت سرعة التفاعل . وهذا لا يحدث في التفاعل في الحالة العادية لأنه بمرور الزمن يتناقص تركيز المتفاعلات ومنه تتناقص سرعة التفاعل . إذن نفس الزيادة في السرعة بوجود عامل حركي يسرع التفاعل . بما أنه لم نضيف أي شيء جديد إلى المزيج التفاعلي ، إذن نستنتج أن هذا العامل الحركي نتج من التفاعل وهو شوارد البرمنغنات Mn^{2+} الناتجة عن التفاعل قبل الإضافة . أي حدثت وساطة ذاتية .

4. لو كانت درجة الحرارة $70^\circ C$ في السؤال (a) فإن زوال لون شوارد البرمنغنات يستغرق 1 s أي تزداد سرعة التفاعل بأكثر من السابق ، لأنه في هذه الحالة يوجد وسطين حركيين يسرعان التفاعل وهما شوارد البرمنغنات Mn^{2+} والحرارة .

التمرين 26

التحلل الذاتي (dismutation) للماء الأكسجيني يتمذج بتفاعل ذي المعادلة : $2 H_2O_2(l) = 2 H_2O(l) + O_2(g)$ هذا التفاعل يكون بطيئا عند درجة الحرارة العادية ومن أجل تسريعه يمكن استعمال وسيط .

في تجربة تبين دور الوسيط نستعمل البروتوكول التالي :

نضع في بيشر 10 mL من محلول الماء الأكسجيني ثم نضيف بواسطة سحاحة 1 mL من محلول كلور الحديد III . الصور الأربعة التالية توضح 4 مراحل من التجربة . (انظر الكتاب المدرسي . تمرين 26 ، ص 56)

1. ماذا يمكن القول عن التفاعل دون الوسيط ؟
2. ما هو نوع الوساطة في التجربة ؟ برر إجابتك .
3. ما الذي يوضح أن الوسيط شارك في التفاعل ؟
4. ما هي المعلومة المتعلقة بالوسيط التي تبرزها الصورة ؟
5. يمكن الاحتفاظ بالماء الأكسجيني عدة شهور في عبوة الصيدلة المنزلية بالرغم من أنه يتحلل ذاتيا . علل .

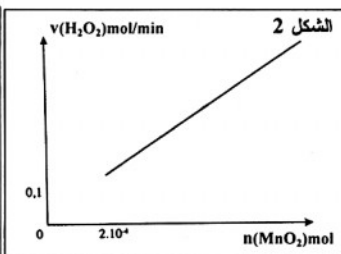
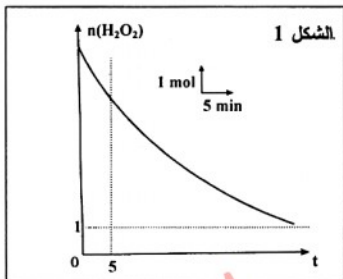
الحل 26

1. يمكن القول عن التفاعل دون الوسيط يكون بطيئا خاصة إذا كانت درجة الحرارة منخفضة كذلك ولكن مردوده لا يتغير .
2. نوع الوساطة في التجربة هي وساطة متجانسة لأن الوسيط $Fe^{3+}(aq)$ والمتفاعل $H_2O_2(l)$ يشكلان طوراً واحداً أي موجودان في نفس الحالة الفيزيائية (حالة سائلة) .
3. الذي يوضح أن الوسيط شارك في التفاعل هي الصورة أين يظهر فيها لون غامق و فوران ، حيث الفوران ناتج عن انطلاق غاز الأكسجين بغزارة كبيرة واللون الغامق الذي يدل على تشكل أجسام جديدة انتقالية أي مرحلة تختفي تماماً في نهاية التفاعل حيث تعمل على جعل التفاعل يسلك الطريق الأسرع لتشكيل النواتج أي تحرض المتفاعل على التفكك بشكل أسرع .
4. المعلومة المتعلقة بالوسيط التي تبرزها الصورة : الصورة أين يظهر اللون الأصفر تدل على أن التفاعل انتهى وعاد الوسيط المستعمل $Fe^{3+}(aq)$ إلى حالته الأصلية (لون أصفر) .
5. تفاعل التحلل الذاتي للماء الأكسجيني بطيئا جدا بدون وسيط عند درجة الحرارة العادية .

التمرين 27

يتحلل بيروكسيد ثنائي الهيدروجين (الماء الأكسجيني) وفق تفاعل ذي المعادلة التالية : $2 H_2O_2(l) = 2 H_2O(l) + O_2(g)$

1. لدراسة تطور هذا التفاعل عند درجة حرارة ثابتة نضيف للماء الأكسجيني عند اللحظة $(t = 0)$ كمية قليلة من ثنائي أكسيد المنغنيز (MnO_2) . نتابع تغيرات كمية المادة للماء الأكسجيني المتبقى في المحلول عند عدة لحظات فنحصل على النتائج



المعملة في الشكل 1 :
أوجد عند اللحظة $t = 10 \text{ min}$
a. كمية المادة لـ H_2O_2
المتبقية ، b. التركيب المولي
للمزيج ، c. سرعة اختفاء
الماء الأكسجيني .
2. تغير كمية مادة الوسيط
 MnO_2 عدة مرات و نحدد
في كل مرة سرعة اختفاء الماء
الأكسجيني عند نفس اللحظة
: $t = 10 \text{ min}$ فنحصل على البيان في الشكل 2 :

- a. أوجد سرعة اختفاء الماء الأكسجيني في غياب الوسيط ، b. ما هي كمية مادة الوسيط MnO_2 المستعملة في السؤال 1 ؟
c. ما هو تأثير كمية مادة الوسيط على سرعة التفاعل ؟

الحل - 27

1. a. كمية المادة لـ H_2O_2 المتبقية : من البيان : عند $t = 10 \text{ min}$ ، كمية المادة لـ H_2O_2 المتبقية : $n(\text{H}_2\text{O}_2) = 4,5 \text{ mol}$
b. التركيب المولي للمزيج (حصولية المادة) : - جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$2 \text{H}_2\text{O}_{2(aq)} = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_{2g}$		
الحالة الابتدائية	7,8 mol	0	0
الحالة الإنتقالية	$7,8 - 2x$	$2x$	x

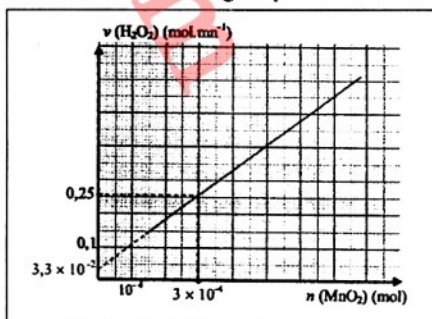
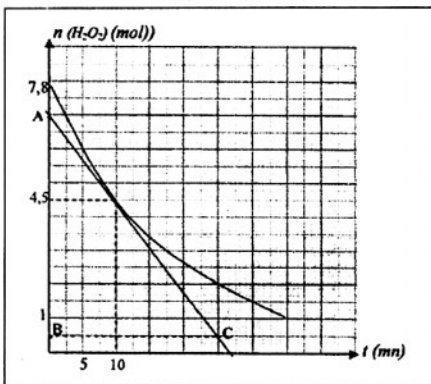
من البيان : في اللحظة t كمية المادة لـ H_2O_2 المتبقية : $n(\text{H}_2\text{O}_2) = 4,5 \text{ mol}$ و من الجدول : في اللحظة t كمية المادة لـ H_2O_2 المتبقية : $7,8 - 2x \text{ mol}$ و منه : $7,8 - 2x \text{ mol} = 4,5 \Rightarrow x = 1,65 \text{ mol}$. نحصل على تركيب المزيج :

معادلة التفاعل	$2 \text{H}_2\text{O}_{2(aq)} = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_{2g}$		
الحالة الابتدائية	7,8 mol	0	0
الحالة الإنتقالية	$7,8 - 2x$	$2x$	x
$t = 10 \text{ min}$	4,5	3,3	1,65

- c. سرعة اختفاء الماء الأكسجيني : $v_{(10)} = -dn(\text{H}_2\text{O}_2)/dt = -(-AB/BC) = (6,3)/25 = 2,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol/min}$
2. a. إيجاد سرعة اختفاء الماء الأكسجيني في غياب الوسيط : من المنحنى ، غياب الوسيط يقابله قيمة معدومة لكمية مادة الوسيط MnO_2 و منه فالسرعة الموافقة هي القيمة للسرعة عند $n(\text{MnO}_2) = 0$ أي نقطة تقاطع المنحنى مع محور الترتيب .
سرعة اختفاء الماء الأكسجيني في غياب الوسيط : $v_{(10)} = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/min}$.

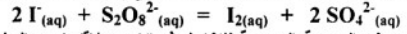
- b. كمية مادة الوسيط MnO_2 المستعملة في السؤال 1 : في السؤال 1 ، سرعة التفاعل تساوي : $2,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol/min}$ و منه من المنحنى نستنتج القيمة الموافقة لها من كمية مادة الوسيط MnO_2 فنجد : $n(\text{MnO}_2) = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

- c. تأثير كمية مادة الوسيط على سرعة التفاعل : حسب المنحنى كلما زادت كمية الوسيط كلما زادت سرعة التفاعل و منه نستنتج أن الوسيط هو عامل حركي يسرع التفاعل و لا يؤثر على مردوده .



التمرين 28

ندرس حركية تفاعل أكسدة شوارد اليود $I^-_{(aq)}$ بشوارد بيروكسوديكرينات $S_2O_8^{2-}$:



1- عرف السرعة الحجمية للتفاعل ثم اكتب علاقاتها مع المشتقة الزمنية لتركيز شوارد بيروكسوديكرينات .

2- نحقق أربعة تجارب موافقة للشروط التالية :

a - درجة الحرارة : $\theta = 32^\circ C$ ، b - درجة الحرارة : $\theta = 23^\circ C$.

c - درجة الحرارة : $\theta = 15^\circ C$ ،

d - درجة الحرارة : $\theta = 32^\circ C$ مع وجود الشوارد : Fe^{3+} و Fe^{2+} .

في كل تجربة ، التركيز الابتدائي لشوارد $I^-_{(aq)}$ هو :

$[I^-_{(aq)}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. منحنيات التطور الزمني لتركيز شوارد بيروكسوديكرينات موضحة في الشكل المقابل . ما هو التركيز الابتدائي لشوارد البيروكسوديكرينات لكل تجربة ؟

3- ما هو سلوك سرعة التفاعل في كل تجربة ؟ اعط التفسير ثم اشرح ما هي العوامل الحركية المسؤولة .

4- خلال رسم المنحنيات لكل تجربة ، القياسات أخذت بغمس العينات المعدة للمعايرة في حمام مائي بارد . برر ذلك .

الحل 28

1- تعريف السرعة الحجمية للتفاعل ثم كتابة علاقاتها مع المشتقة الزمنية لتركيز شوارد بيروكسوديكرينات :

معادلة التفاعل	$S_2O_8^{2-}_{(aq)} + 2 I^-_{(aq)} = 2 SO_4^{2-}_{(aq)} + I_{2(aq)}$
الحالة الابتدائية	$n_1 \text{ mol}$ n_2 n_3 n_4
حالة كيفية	$n_1 - x$ $n_2 - 2x$ $n_3 + 2x$ $n_4 + x$

المشتقة الزمنية لتركيز شوارد الهيبوكلوريت : $d[S_2O_8^{2-}]/dt = d/dt(n_1 - x)/(V) = 1/V \cdot d/dt(n_1 - x) = -1/V \cdot dx/dt$: وأخيرا : $v = -d[S_2O_8^{2-}]/dt$.

2- التركيز الابتدائي لشوارد البيروكسوديكرينات لكل تجربة :

كل المنحنيات لها نفس المبدأ : $[S_2O_8^{2-}]_0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

3- سلوك سرعة التفاعل في كل تجربة : في (d) السرعة كبيرة لوجود

وسيطين هما الحرارة $\theta = 32^\circ C$ مع وجود الشوارد : Fe^{3+} و Fe^{2+} .

في (a) السرعة أقل لوجود وسيط واحد هو الحرارة $\theta = 32^\circ C$.

في (b) السرعة تتباطأ . بدأت تختفي المتفاعلات ونقصان درجة الحرارة :

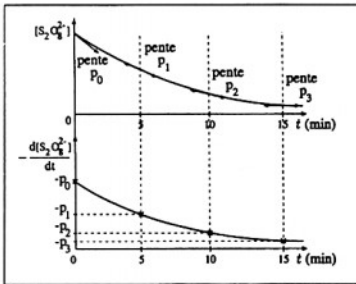
$\theta = 23^\circ C$. في (c) السرعة تتناقص كثيرا ، تختفي كل المتفاعلات

ونقصان درجة الحرارة : $\theta = 15^\circ C$. العوامل الحركية المسؤولة إذن هي

الحرارة والوسيط Fe^{3+} و Fe^{2+} وكذلك تراكيز المتفاعلات .

4- القياسات أخذت بغمس العينات المعدة للمعايرة في حمام مائي بارد :

لتوقيف التفاعل من أجل معايرة المزيج عند اللحظة t .



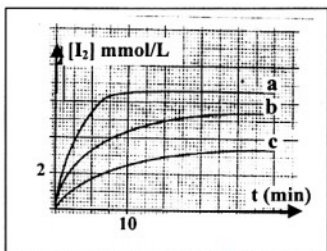
التمرين 29

نريد دراسة حركية التحول بين الشوارد $I^-_{(aq)}$ والماء الأكسجيني $H_2O_{2(l)}$ من حيث تراكيز المتفاعلات .

خلال تطور الجملة نعين $[I^-]$ المتشكل بواسطة إحدى طرق المعايرة . نحقق 3 خلاط لمحلول حمض الكبريت ، محلول يود

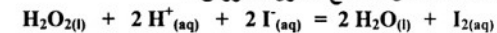
البوتاسيوم ، الماء الأكسجيني و الماء المقطر و فقا للجدول التالي :

الماء المقطر H_2O	الماء الأكسجيني H_2O_2 (0,1 mol/L)	محلول يود البوتاسيوم $K^+ + I^-$ (0,1 mol/L)	محلول حمض الكبريت $(2H^+ + SO_4^{2-})$ (1,0 mol/L)	الخليط
0	2 mL	18 mL	10 mL	a
10 mL	10 mL	10 mL	10 mL	b
9 mL	1 mL	10 mL	10 mL	c



الوثيقة التالية تمثل $[I^-] = f(t)$ في الخلاط الثلاثة :

1. معادلة التفاعل المنمذج للتحويل المدروس :



a. عين من أجل كل خليط التركيز المولية الابتدائية $[H_2O_2]_0$ ، $[I^-]_0$

b. من هو المتفاعل المحد في كل خليط ؟

2. عين التركيز المولي النهائي $[I_2]_f$ لثنائي اليود المتشكل في كل خليط .

3. عين $[I_2]_f$ عند اللحظة $t = 30 \text{ min}$ في كل خليط

الحل - 29

a. 1. تعيين التركيز المولية الابتدائية $[I^-]_0$ ، $[H_2O_2]_0$ ، من أجل كل خليط :

الخليط (a) : حساب كمية المادة الابتدائية لـ $[H_2O_2]_0$: $n(H_2O_2) = [H_2O_2] \cdot V_1 = 0,1 \cdot 2,0 \cdot 10^{-3} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$: $[H_2O_2]_0 = n(H_2O_2)/V = (2,0 \cdot 10^{-4})/(30 \cdot 10^{-3}) = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ ومنه :

حساب كمية المادة الابتدائية لـ $[I^-]_0$: $n(I^-) = [I^-] \cdot V_2 = 0,1 \cdot 1,8 \cdot 10^{-3} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$: $[I^-]_0 = n(I^-)/V = (1,8 \cdot 10^{-3})/(30 \cdot 10^{-3}) = 6,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ ومنه :

الخليط (b) : حساب كمية المادة الابتدائية لـ $[H_2O_2]_0$: $n(H_2O_2) = [H_2O_2] \cdot V_1 = 0,1 \cdot 1,0 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$: $[H_2O_2]_0 = n(H_2O_2)/V = (1,0 \cdot 10^{-3})/(40 \cdot 10^{-3}) = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ ومنه :

حساب كمية المادة الابتدائية لـ $[I^-]_0$: $n(I^-) = [I^-] \cdot V_2 = 0,1 \cdot 1,0 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$: $[I^-]_0 = n(I^-)/V = (1,0 \cdot 10^{-3})/(40 \cdot 10^{-3}) = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ ومنه :

الخليط (c) : حساب كمية المادة الابتدائية لـ $[H_2O_2]_0$: $n(H_2O_2) = [H_2O_2] \cdot V_1 = 0,1 \cdot 1,0 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$: $[H_2O_2]_0 = n(H_2O_2)/V = (1,0 \cdot 10^{-4})/(30 \cdot 10^{-3}) = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ ومنه :

حساب كمية المادة الابتدائية لـ $[I^-]_0$: $n(I^-) = [I^-] \cdot V_2 = 0,1 \cdot 1,0 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$: $[I^-]_0 = n(I^-)/V = (1,0 \cdot 10^{-3})/(30 \cdot 10^{-3}) = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ ومنه :

b. المتفاعل المحد في كل خليط : للإجابة على هذا السؤال نشكل جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$H_2O_{2(l)} + 2 H^+_{(aq)} + 2 I^-_{(aq)} = 2 H_2O_{(l)} + I_{2(aq)}$				
الخليط (a)					
الحالة الابتدائية	$2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.	$1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.	0
الحالة النهائية	$2,0 \cdot 10^{-4} - x_{\max}$		$1,8 \cdot 10^{-3} - 2 x_{\max}$		x_{\max}
الخليط (b)					
الحالة الابتدائية	$1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.	$1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.	0
الحالة النهائية	$1,0 \cdot 10^{-3} - x_{\max}$		$1,0 \cdot 10^{-3} - 2 x_{\max}$		x_{\max}
الخليط (c)					
الحالة الابتدائية	$1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.	$1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.	0
الحالة النهائية	$1,0 \cdot 10^{-4} - x_{\max}$		$1,0 \cdot 10^{-3} - 2 x_{\max}$		x_{\max}

— في الخليط (a) : $x_{\max} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$. إذن — في الخليط (a) هو المتفاعل المحد .

— في الخليط (b) : $x_{\max} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$. إذن — في الخليط (b) هو المتفاعل المحد .

— في الخليط (c) : $x_{\max} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$. إذن — في الخليط (c) هو المتفاعل المحد .

2. تعيين التركيز المولي النهائي $[I_2]_f$ لثنائي اليود المتشكل في كل خليط : من الجدول : $n(I_2)_f = x_{\max}$ ومنه :

$[I_2]_f = x_{\max} / V$.

— في الخليط (a) : $x_{\max} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$. إذن : $[I_2]_f = x_{\max} / V = (2,0 \cdot 10^{-4})/(30 \cdot 10^{-3}) = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

— في الخليط (b) : $x_{\max} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$. إذن : $[I_2]_f = x_{\max} / V = (5,0 \cdot 10^{-4})/(30 \cdot 10^{-3}) = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

— في الخليط (c) : $x_{\max} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$. إذن : $[I_2]_f = x_{\max} / V = (1,0 \cdot 10^{-4})/(30 \cdot 10^{-3}) = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

3. تعيين $[I_2]_f$ عند اللحظة $t = 30 \text{ min}$ في كل خليط : نحصل على نفس النتائج لأنه عند اللحظة $t = 30 \text{ min}$ يكون التفاعل

منتهي أي السرعة معدومة أي : $[I_2]_{t=30} = [I_2]_f$.

تمارين نماذج للبكالوريا

مراقبات مستمرة ، فروض و اختبارات

BAC

التمرين 1 -

الثنائيات Ox/Red المكتوبة بشكل صحيح هي :
 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$ — e ، $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ — d ، $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ — c ، $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ — b ، $\text{Cu} / \text{Cu}^{2+}$ — a

الحل 1 -

الثنائيات Ox/Red المكتوبة بشكل صحيح هي : $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$ — e ، $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ — d ، $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ — b

التمرين 2 -

الثنائيات التي تدخل في التفاعل الكيميائي الذي معادلته : $2 \text{I}(\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) = \text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ هي :
 — a $\text{I}_2(\text{aq}) / \text{I}(\text{aq})$ و $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) / \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ — b $\text{I}(\text{aq}) / \text{I}_2(\text{aq})$ و $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) / \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$
 — c $\text{I}_2(\text{aq}) / \text{I}(\text{aq})$ و $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) / \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})$

الحل 2 -

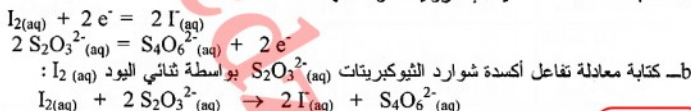
الثنائيات التي تدخل في التفاعل الكيميائي هي : — a $\text{I}_2(\text{aq}) / \text{I}(\text{aq})$ و $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) / \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

التمرين 3 -

نعتبر الثنائيات التالية : $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$ ، $\text{I}_2(\text{aq}) / \text{I}(\text{aq})$.
 — a اكتب المعادلة النصفية الإلكترونية الموافقة لها .
 — b اكتب معادلة تفاعل أكسدة شوارد الثيوكبريتات $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$ بواسطة ثنائي اليود $\text{I}_2(\text{aq})$.

الحل 3 -

— a كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها :



التمرين 4 -

ندرس التطور مع الزمن لتفاعل الأكسدة الإرجاعية الذي معادلته : $2 \text{I}(\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) = \text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$:
 — a حدد ثنائيات Ox/Red لهذا التفاعل . — b ما هو الفرد الذي تأكسد ؟ حدد الفرد الذي أكسده .
 — c ما هو الفرد الذي أرجع ؟ حدد الفرد الذي أرجعه .

الحل 4 -

— a تحديد الثنائيات Ox/Red لهذا التفاعل : $\text{I}_2(\text{aq}) / \text{I}(\text{aq})$ و $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) / \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$.
 — b الفرد الذي تأكسد هو $\text{I}(\text{aq})$. الفرد الذي أكسده هو $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})$.
 — c الفرد الذي أرجع هو $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})$. الفرد الذي أرجعه هو $\text{I}_2(\text{aq})$.

التمرين 5 -

ندرس حركية التفاعل بين *acide ethanedioique* الذي صيغته $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ و محلول حمض من برمنغنات البوتاسيوم .
 معادلة التفاعل هي : $2 \text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 6 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 5 \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4(\text{aq}) = 2 \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 10 \text{CO}_2(\text{g}) + 14 \text{H}_2\text{O}$:
 — a ما هي الثنائيات Ox/Red الداخلة في هذا التفاعل ؟
 — b لماذا نحمض محلول برمنغنات البوتاسيوم ؟ اكتب المعادلة النصفية التي تسمح بتبرير الإجابة .

الحل 5 -

— a الثنائيات Ox/Red الداخلة في هذا التفاعل : $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ و $\text{CO}_2(\text{g}) / \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4(\text{aq})$.
 — b نحمض محلول برمنغنات البوتاسيوم لأن ارجاع شاردة البرمنغنات يتطلب شواردا الأوكسونيوم $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$.
 كتابة المعادلة النصفية التي تسمح بتبرير الإجابة : $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 5 \text{e}^- = \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 12 \text{H}_2\text{O}$

التمرين 6 -

صحيح أم خطأ

الدراسة الحركية للتحويلات الكيميائية تسمح بالتمييز بين التحويلات البطيئة و التحويلات السريعة .

- ـ التحول الآتي يكون دائما سريع . بـ تفاعل الأكسدة الإرجاعية يكون بالضرورة بطيء .
 ـ التحول الكيميائي الذي يحدث فيه التغير في اللون للوسط التفاعلي يكون بطيء إذا كان مدة التحول اللوني أقل من 0,1 s .
 ـ التفاعل أين يحدث فيه الترسيب تكون دائما تحول سريع .

الحل - 6

- ـ خطأ : التحول الآتي هو التحول الذي يحدث بدون تدخل طاقة خارجية . يمكن أن يكون سريع أو بطيء .
 بـ خطأ : تفاعل الأكسدة الإرجاعية يمكن أن يكون سريع أو بطيء .
 ـ خطأ : la persistance rétinienne من رتبة 0,1 s . إذا كان مدة التحول اللوني أقل من 0,1 s ، ترى العين لحظيا هذا التحول ومنه يمكن أن يكون سريع .
 ـ خطأ : تفاعل تشكل الكبريت $S_2O_3^{2-}(aq) + 2 H_3O^+(aq) = S(s) + SO_2(g) + 3 H_2O$ هو تفاعل ترسيب بطيء .

التمرين - 7

صحيح أم خطأ

ندرس تغير تقدم التفاعل x لمتابعة تطوره مع الزمن .

- ـ السرعة الحجمية لهذا التحول الكيميائي عند اللحظة t يعبر عنها دائما بـ $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$.
 بـ زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ يمثل نصف الزمن الأزمن من أجل : $x = x_{\text{max}}$.
 ـ لتحديد القيمة العظمى لتقدم التفاعل الكيميائي يجب تحديد المتفاعل المحد .
 ـ عندما $x = x_{\text{max}}$ كل المتفاعلات مستهلكة (منتهية) .

الحل - 7

- ـ خطأ : السرعة الحجمية عند اللحظة t معرفة بالعلاقة التالية : $v(t) = 1/V \cdot dx/dt$ حيث الزمن يمكن أن يقدر بـ mn أو h .
 بـ خطأ : زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ يمثل نصف الزمن الأزمن من أجل : $x = x_{\text{max}}/2$.
 ـ صحيح : لتحديد القيمة العظمى لتقدم التفاعل الكيميائي يجب تحديد المتفاعل المحد .
 ـ خطأ : عندما $x = x_{\text{max}}$ المتفاعلات المحددة فقط هي التي تكون بالضرورة مستهلكة (منتهية) .

التمرين - 8

- مبدأ عمل جهاز Alcootest له علاقة بالتفاعل بين شوارد بيكرومات $Cr_2O_7^{2-}(aq)$ والكحول حسب المعادلة الكيميائية التالية :
 $2 Cr_2O_7^{2-}(aq) + 16 H_3O^+(aq) + 3 CH_3CH_2OH(aq) = 4 Cr^{3+}(aq) + 3 CH_3COOH(aq) + 27 H_2O$
 ـ ما هي الشائيات Ox/Red الداخلة في هذا التفاعل ؟

الحل - 8

- ـ الشائيات Ox/Red الداخلة في هذا التفاعل هي : $Cr_2O_7^{2-}(aq)/Cr^{3+}(aq)$ ، $CH_3COOH(aq)/CH_3CH_2OH(aq)$.

التمرين - 9

تحقق التحول الكيميائي حيث خلاله حجم المزيج التفاعلي لا يتغير :
 $V = 500 \text{ mL}$. المنحنى في الشكل الموافق يمثل تطور تقدم التفاعل مع الزمن .

- ـ احسب عند اللحظة $t = 10 \text{ mn}$ معامل توجيه المماس للمنحنى $x = f(t)$:
 بـ احسب السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t = 10 \text{ mn}$:
 1ـ باستعمال وحدة الزمن للتجربة . 2ـ بالتعبير عن الزمن بالثانية (s) .

الحل - 9

- ـ حساب عند اللحظة $t = 10 \text{ mn}$ معامل توجيه المماس للمنحنى $x = f(t)$:
 عند اللحظة $t = 10 \text{ mn}$ معامل توجيه المماس للمنحنى $x = f(t)$ يساوي إلى :
 $k = (3,0 \cdot 10^{-2} - 1,0 \cdot 10^{-2}) / (20 - 0) = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/mn}$
 بـ حساب السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t = 10 \text{ mn}$:
 1ـ باستعمال وحدة الزمن للتجربة :
 $v(t) = 1/V \cdot dx/dt = k/V = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{mn})$
 2ـ بالتعبير عن الزمن بالثانية (s) :
 $v(t) = (2,0 \cdot 10^{-6})/60 = 3,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$

التمرين - 10

- نمزج محلولين مائيلين يحتويان على الترتيب $25 \mu\text{mol}$ من ثنائي اليود $I_2(aq)$ و $30 \mu\text{mol}$ من شوارد ثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}$
 $I_2(aq) + 2 S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow 2 I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$: معادلته : التحول الذي يحدث نمزجه بتفاعل كيميائي الذي معادلته : اعط حصيللة المادة للحالة النهائية .

الحل - 10

حسيلة المادة للحالة النهائية :

النواتج	المتفاعلات	التقدم	معادلة التفاعل
$2 \text{I}^-_{(\text{aq})} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})}$	$\text{I}_{2(\text{aq})} + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$		
0	30 μmol	25 μmol	0
$2 x_{\text{max}}$	$30 - 2 x_{\text{max}}$	$25 - x_{\text{max}}$	x_{max}

المفاعل المحد : إما $25 - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = 25 \mu\text{mol}$

أو $30 - 2 x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = 15 \mu\text{mol}$

إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{\text{max}} = 15 \mu\text{mol}$. ومنه نستنتج أن شوارد ثيوكبريتات هو المتفاعل المحد .

15 μmol	30 μmol	0	15 μmol	$x_{\text{max}} = 15 \mu\text{mol}$	الحالة النهائية
--------------------	--------------------	---	--------------------	-------------------------------------	-----------------

التمرين - 11

الحديد يؤكسد بحمض الكلور $\text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$.

1- ما هي الظاهرة التي نلاحظها خلال التحول الكيميائي الحادث ؟ اكتب معادلة التفاعل .

2- ما هو التحول الكيميائي الذي يحدث لو نعوض حمض الكلور بمحلول حمض الكبريت $2 \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ ؟

الحل - 11

1- الظاهرة التي نلاحظها خلال التحول الكيميائي الحادث : شوارد $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ تؤكسد الحديد $\text{Fe}_{(\text{s})}$ و نلاحظ حدوث فوران سببه

انطلاق غاز الهيدروجين . كتابة معادلة التفاعل : $\text{Fe}_{(\text{s})} + 2 \text{H}^+_{(\text{aq})} = \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{H}_{2(\text{g})}$.

2- التحول الكيميائي الذي يحدث لو نعوض حمض الكلور بمحلول حمض الكبريت $2 \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$: شوارد $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ التي تؤكسد الحديد $\text{Fe}_{(\text{s})}$ ومنه يحدث نفس التحول السابق مع حمض الكلور .

التمرين - 12

نريد تحضير 250 mL من محلول S من كلور الحديد الثلاثي $\text{Fe}(\text{III})$ تركيزه $c = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ و هذا بإذابة كلور

الحديد الثلاثي المتبلور مع ستة جزيئات من الماء : $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

1- اكتب معادلة تفاعل . 2- حدد كتلة المذاب الواجب إستخدامها . 3- اوصف الطريقة التجريبية لتحضير هذا المحلول .

4- ما هي التراكيز المولية لشوارد الموجودة في المحلول S ؟

5- اشرح الطريقة التي تسمح بتحضير 100 mL من المحلول S' تركيزه $c' = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ انطلاقاً من محلول S .

محددا أسماء و حجوم الزجاجات المستعملة .

الحل - 12

1- كتابة معادلة تفاعل الإذابة : $\text{FeCl}_{3(\text{s})} = \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 3 \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$.

2- حدد كتلة المذاب الواجب إستخدامها : $n(\text{FeCl}_{3(\text{s})}) = c \cdot V = 1,00 \cdot 10^{-1} \cdot 250 \cdot 10^{-3} = 2,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

3- وصف الطريقة التجريبية لتحضير هذا المحلول : نزن 6,76 g من البرادة $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ بواسطة ميزان ثم نسكب هذه

الكمية في دورق سعته 250 mL بعدها نضيف كمية من الماء و نحرك حتى الذوبان ، ثم نملأ الدورق بالماء حتى مؤشر القياس

4- التراكيز المولية لشوارد الموجودة في المحلول S : $[\text{Cl}^-] = 3 c = 3,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ ، $[\text{Fe}^{3+}] = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$.

5- شرح الطريقة التي تسمح بتحضير 100 mL من المحلول S' تركيزه $c' = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ انطلاقاً من محلول S .

أسماء و حجوم الزجاجات المستعملة : نستخدم طريقة التمديد . خلال التمديد كميات المادة محفوظة . ومنه : $c_0 \cdot V_0 = c_1 \cdot V_1$

المحلول	الأم	الإبن
c	$c_0 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$	$c_1 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
V	V_0 (الواجب أخذه)	$V_1 = 100 \text{ mL}$ (النهائي)

ومنه : $V_0 = (c_1 \cdot V_1) / c_0$

التمرين - 13

ماء جافيل هو محلول معقم . يحتوي على هيبوكلوريت الصوديوم NaClO .

1- اكتب المعادلتين النصفيتين للثنائيتين : $\text{ClO}^-_{(\text{aq})} / \text{Cl}_{2(\text{g})}$ و $\text{Cl}_2(\text{g}) / \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$.

2- استنتج معادلة التفاعل الذاتي لثنائي الكلور التي يفضلها مصنع ماء جافيل .

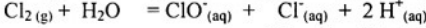
3- اعط عبارة سرعة التفاعل بدلالة المشتقة الزمنية لتركيز شوارد الهيبوكلوريت .

الحل - 13

1- كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية : $2 \text{ClO}^-_{(\text{aq})} + 4 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- = \text{Cl}_{2(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O}$



2- استنتاج معادلة التفاعل الذاتي لثنائي الكلور : $2 \text{ClO}^-_{(\text{aq})} + 2 \text{Cl}^-_{(\text{aq})} + 4 \text{H}^+_{(\text{aq})} = 2 \text{Cl}_{2(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O}$



3- اعطاء عبارة سرعة التفاعل بدلالة المشتقة الزمنية لتركيز شوارد الهيوكلوريت :

معادلة التفاعل	$\text{Cl}_{2(\text{g})}$	$+$	H_2O	$=$	$\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$	$+$	$2 \text{H}^+_{(\text{aq})}$
الحالة الابتدائية	$n_1 \text{ mol}$		زيادة		n_2		n_3		$n_4 + x$
حالة كيميائية	$n_1 - x$		زيادة		$n_2 + x$		$n_3 + x$		$n_4 + x$

المشتقة الزمنية لتركيز شوارد الهيوكلوريت : $d[\text{ClO}^-]/dt = d/dt(n_3 + x) / (V) = 1/V \cdot d/dt(n_3 + x) = 1/V \cdot dx/dt$

التمرين - 14

نعتبر تفاعل الأسترة لـ ethanol بحمض acide acétique . عند اللحظة $t = 0$ ، نحقق مزيج متساوي المولات لهذين المتفاعلين ثم نضعه في حمام مائي درجة حرارته 65°C . عند مجالات زمنية منتظمة ، نأخذ من المزيج حجم ثابت $V = 5 \text{ mL}$ نسكبه في بيشر يحتوي على ماء مقطر عند الدرجة 20°C . نعاير الحمض الموجود في البيشر بواسطة محلول أساسي قوي . نسجل الحجم عند التكافؤ فنحصل على الجدول التالي :

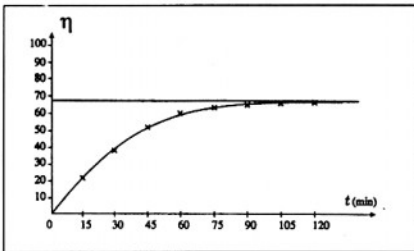
$t \text{ (min)}$	0	15	30	45	60	75	90	105	120
V_{eq}	25,4	19,8	15,7	12,1	10,2	9,4	9,0	8,7	8,6

- 1- ما الفائدة من سكب العينة المأخوذة من المزيج في ماء بارد .
- 2- اعط منحنى مردود التفاعل بدلالة الزمن (مردود التفاعل هي نسبة كمية المادة للنواتج على كمية المادة للمتفاعلات بفرض أن التفاعل تام) اوجد القيمة الحدية للتفاعل . ماذا تستخلص ؟

الحل - 14

- 1- الفائدة من سكب العينة المأخوذة من المزيج في ماء بارد : للنقص من سرعة التفاعل من أجل معايرة المزيج عند اللحظة t .
- 2- منحنى مردود التفاعل بدلالة الزمن : ندعو c_0 تركيز acide acétique أو الإيثانول . و ندعو $c(t)$ تركيز إيثانوات الإثيل عند اللحظة t . ومنه : $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{(t)} = [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]_{(t)}$. لو التفاعل تام يكون : $c_1(\text{tot}) = c_0$ حيث تستهلك كل كميات الكحول و الحمض الابتدائية .
مردود التفاعل : $\eta(t) = c_1(t) / c_0 = (c_0 - [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{(t)}) / c_0 = 1 - ([\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{(t)}) / [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{(t=0)}$.
الحجم المكافئ يتناسب طرذا مع تركيز الحمض و منه : $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = k \cdot V_{\text{eq}}$. حيث k هو ثابت التناسب .
ومنه نكمل الجدول التالي : $\eta(t_1) = 1 - (k \cdot V_{\text{eq}(t=1)}) / k \cdot V_{\text{eq}(t=0)}$

$t \text{ (min)}$	0	15	30	45	60	75	90	105	120
V_{eq}	25,4	19,8	15,7	12,1	10,2	9,4	9,0	8,7	8,6
$\eta(t_1)$	0	0,22	0,38	0,52	0,60	0,63	0,65	0,66	0,66

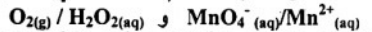


و منه نرسم المنحنى :
من المنحنى نلاحظ أن القيمة الحدية للتفاعل هي 0,66
أي مردود التفاعل هو 66 % .
و منه نستخلص أن التفاعل غير تام .

التمرين - 15

نستعمل محلول مائي لبرمنغنات البوتاسيوم لأكسدة الماء الأوكسجيني في وسط حمضي .

1- علما أن الشائبات Ox/Red الداخلة في التفاعل هي :



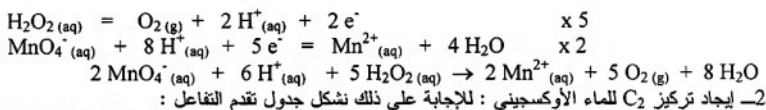
اكتب المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها ثم استنتج معادلة الأكسدة الإرجاعية .

2- نستعمل حجم $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ من محلول برمنغنات البوتاسيوم تركيزه $C_1 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ لأكسدة تامة لحجم

$V_2 = 20,0 \text{ mL}$ من الماء الأوكسجيني . اوجد تركيز C_2 للماء الأوكسجيني .

الحل - 15

1- كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها ثم استنتاج معادلة الأكسدة الإرجاعية :



معادلة التفاعل	$5\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) = 5\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 8\text{H}_2\text{O}$				
الحالة الابتدائية	$n_2 \text{ mol}$	$n_1 \text{ mol}$	زيادة	0	0
الحالة النهائية	$n_2 - 5 x_{\text{max}}$	$n_1 - 2 x_{\text{max}}$	زيادة	$5 x_{\text{max}}$	$2 x_{\text{max}}$

لدينا : $n_1 = \text{C}_1 \cdot V_1$ و $n_2 = \text{C}_2 \cdot V_2$. في الشروط الستوكيومترية : $n_2 = 5/2 \cdot n_1$.
و منه : $\text{C}_2 = 5(\text{C}_1 \cdot V_1) / 2 (V_2) = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

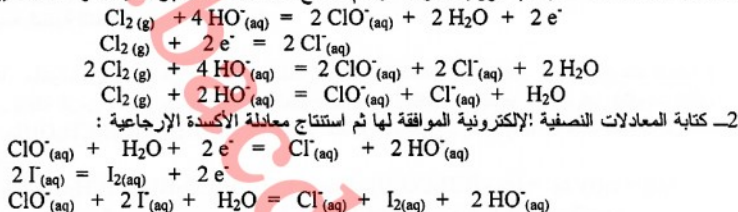
التمرين 16

ماء جافيل معقم يصنع من فعل ثنائي الكلور الغازي على محلول هيدروكسيد الصوديوم .

- 1- علما أن الثنائيات Ox/Red الداخلة في التفاعل هي : $\text{ClO}^-(\text{aq}) / \text{Cl}_2(\text{g})$ و $\text{Cl}^-(\text{aq}) / \text{Cl}_2(\text{g})$. اكتب المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها ثم استنتج معادلة الأكسدة الإرجاعية الموافقة لتحضير ماء جافيل .
- 2- نريد معايرة محلول تجاري لماء جافيل ، من أجل ذلك نأخذ حجم $10,0 \text{ mL}$ من المحلول و نكملة بالماء المقطر حتى الحصول على الحجم $100,0 \text{ mL}$. نأخذ $10,0 \text{ mL}$ من المحلول الجديد نسكبه في محلول يود البوتاسيوم بالزيادة . نعاير ثنائي اليود المتشكل فنجد كتلته 125 mg . علما أن الثنائيات Ox/Red الداخلة في التفاعل هي : $\text{I}_2(\text{g}) / \text{I}^-(\text{aq})$ و $\text{ClO}^-(\text{aq}) / \text{Cl}^-(\text{aq})$. اكتب المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها ثم استنتج معادلة الأكسدة الإرجاعية
- 3- ما هو تركيز شاردة هيبوكلوريت $\text{ClO}^-(\text{aq})$ في ماء جافيل التجاري .

الحل 16

1- كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها ثم استنتج معادلة الأكسدة الإرجاعية الموافقة لتحضير ماء جافيل :



3- تركيز شاردة هيبوكلوريت $\text{ClO}^-(\text{aq})$ في ماء جافيل التجاري :

معادلة التفاعل	$\text{ClO}^-(\text{aq}) + 2\text{I}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{HO}^-(\text{aq})$				
الحالة الابتدائية	$n \text{ mol}$	زيادة	زيادة	0	0
الحالة النهائية	$n - x_{\text{max}}$	زيادة	زيادة	x_{max}	$2 x_{\text{max}}$

نلاحظ أن : $n(\text{ClO}^-(\text{aq})) = m_{\text{I}_2} / M_{\text{I}_2} = (125 \cdot 10^{-3}) / 254 = 4,92 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$. (المتشكل) $n(\text{I}_2) = n(\text{ClO}^-(\text{aq}))$

مع تحديد القيمة الأعظمية للتقدم : $n - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = 4,92 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

تركيز المحلول المعايير : $c_1 = n/V = (4,92 \cdot 10^{-4}) / (10 \cdot 10^{-3}) = 4,92 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

حجم المحلول التجاري هو 10 mL مدد إلى 100 mL . إذن معامل التصدد هو : $k = 100/10 = 10$

إذن تركيز المحلول التجاري هو : $c = 10 \cdot c_1 = 10 \cdot 4,92 \cdot 10^{-2} = 4,92 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L} = 0,492 \text{ mol/L}$

التمرين 17

نعاير حجم $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ من محلول ثنائي اليود $\text{I}_2(\text{aq})$ تركيزه c_1 مجهول بمحلول ثيوكيريتات الصوديوم

$(2\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}))$ تركيزه $c_2 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$. الحجم المكافئ هو $V_E = 10,8 \text{ mL}$.

1- شكل جدول تطور الجملة من البداية إلى التكافؤ .

2- استنتج العلاقة بين V_E و V_1 ، c_2 ، c_1 . تعطي : $\text{I}_2(\text{aq}) / \text{I}^-(\text{aq})$ و $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$

الحل 17

1- كتابة معادلة التفاعل للمعايرة : $\text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) \rightarrow 2\text{I}^-(\text{aq}) + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$

مع حساب كمية المادة لثنائي اليود I_2 الموجودة في العينة : نحسب أولا كمية المادة لشوارد ثيوكيريتات المسكوبة . معادلة الإنحلال

تكتب : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightarrow 2\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$. و منه نستنتج : $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})] = c_2 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$

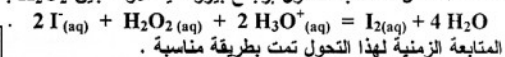
و منه : $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \cdot V_{\text{eq}} = 1,0 \cdot 10^{-1} \cdot 10,8 \cdot 10^{-3} = 10,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

معادلة التفاعل	$\text{I}_{2(\text{aq})} + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) = 2 \text{I}^{-}(\text{aq}) + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$
الحالة الابتدائية	$n \text{ mol} \quad 10,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \quad 0 \quad 0$
الحالة عند التكافؤ	$n - x_{\text{eq}} = 0 \quad 10,8 \cdot 10^{-4} - 2 x_{\text{eq}} = 0 \quad 2 x_{\text{eq}} \quad x_{\text{eq}}$

عند التكافؤ ، المتفاعلين المعايير والمعايير قد تفاعلا كليا و منه : $n - x_{\text{eq}} = 0 \Rightarrow n = x_{\text{eq}}$
و بما أن : $n = x_{\text{eq}} = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ و منه : $10,8 \cdot 10^{-4} - 2 x_{\text{eq}} = 0 \Rightarrow x_{\text{eq}} = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
و منه : $c_1 = (c_2 \cdot V_E)/(2V_1) = 5,40 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

التحريين 18

معادلة التفاعل النمذجة لتحول إرجاع بيروكسيد الأوكسجين H_2O_2 بشوارد اليود $\text{I}^{-}(\text{aq})$ بوجود حمض الكبريت هي :



المتابعة الزمنية لهذا التحول تمت بطريقة مناسبة .

المجرب حقق التجربة الأولى التي من خلالها حصل على المنحنى 1 الممثل للتطور الزمني للتقدم x للتحول . ثم يتابع تجربته بتغيير إحدى العوامل البارامترية مع عدم تغيير قيمة التقدم النهائي فحصل على المنحنى 2 .

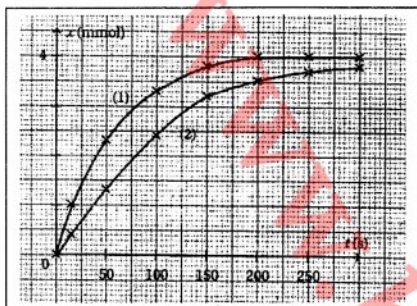
1- ما هو دور حمض الكبريت في هذا التحول ؟

2- ما هي قيمة التقدم النهائي ؟

3- حدد زمن نصف التفاعل لكل تجربة .

4- ما هي المعلومة التي نستخرجها بمقارنة قيم النتيجتين ؟

5- ما هو المقدار البارامترى الفيزيائي أو الكيميائي الذي تم تغييره بين التجريبتين ؟



الحل 18

1- دور حمض الكبريت في هذا التحول : لأنه يحتوي

على H_3O^{+} و هي ضرورية لإرجاع H_2O_2 بشوارد اليود .

2- قيمة التقدم النهائي : من المنحنى نجد : $x_f = 4 \text{ mmol}$.

3- تحديد زمن نصف التفاعل لكل تجربة : في التجربة 1 :

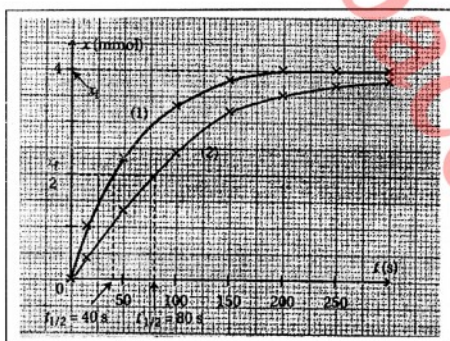
$t_{1/2} = 40 \text{ s}$. في التجربة 2 : $t_{1/2} = 80 \text{ s}$.

4- المعلومة التي نستخرجها بمقارنة قيم النتيجتين : التحول في

التجربة 1 أسرع من التحول في التجربة 2 .

5- المقدار البارامترى الفيزيائي أو الكيميائي الذي تم تغييره

بين التجريبتين هو الحرارة فقط .



التحريين 19

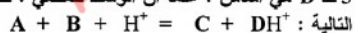
نعتبر التفاعل الذي معادلته : $A + B = C + D$.

منحنى التركيز C بدلالة الزمن له المظهر التالي :

1- ما هو الوسيط الذي يميز المنحنى ؟

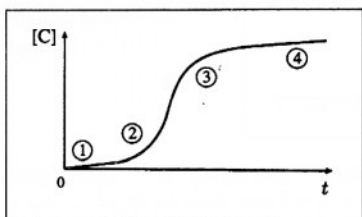
2- ناقش أجزاء المنحنى من 1 إلى 4 .

3- D هي أساس . علما أن الوسط حمضي ، نحصل على معادلة التفاعل



منحنى التركيز C بدلالة الزمن له نفس المظهر السابق . هل حدث التفاعل

بالوسيط C أم D .



الحل 19

1- الوسيط الذي يميز المنحنى : C أو D أي الوساطة الذاتية .

2- مناقشة أجزاء المنحنى من 1 إلى 4 : في (1) لم تتشكل بعد النواتج و منه السرعة بطيئة . في (2) بدأت تتشكل النواتج و منه

السرعة تزداد . في (3) بدأت تخفى المتفاعلات و منه السرعة تتباطأ . في (4) تخفى كل المتفاعلات و منه السرعة تتعدم .

3- لو الوسيط في التفاعل السابق هو D فإن التفاعل الجديد لا تحدث له وساطة ذاتية لأن D يتفاعل مع H^{+} ليتشكل DH^{+} .

و بما أن مظهر المنحنى لم يتغير ، إذن نستنتج أن التفاعل الجديد لا زالت تحدث له وساطة ذاتية و منه نستنتج أن الوسيط هو C .

التحريين 20

نعتبر تفاعل الأكسدة الإرجاعية الذي معادلته : $Mg(s) + 2 H_3O^+(aq) = Mg^{2+}(aq) + H_2(g) + 2 H_2O$ ندخل 2 g من المغنيزيوم في بشر يحتوي على 50 mL من محلول حمض الكلور تركيزه $c_0 = 10^{-2} \text{ mol/L}$. عند مجالات زمنية منتظمة نقيس الـ pH بواسطة جهاز pH - mètre . نحصل على النتائج التالية :

t (min)	0	2	4	6	8	10	12	14
pH	2,00	2,12	2,27	2,44	2,66	2,95	3,41	4,36

- بين أن المغنيزيوم موجود بالزيادة . 2- ارسم على نفس الشكل منحنيات $[Mg^{2+}]$ و $[H_3O^+]$ بدلالة الزمن .
- احسب سرعة التفاعل عند اللحظتين $t_1 = 2 \text{ min}$ و $t_2 = 10 \text{ min}$.

الحل 20

- المغنيزيوم موجود بالزيادة : حساب كمية المادة الابتدائية للمفاعلات : $n_{Mg} = m/M = (2)/24 = 8,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
 $n(H_3O^+) = c_0 \cdot V = 10^{-2} \cdot 50 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
- نشكل جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$Mg(s)$	$+ 2 H_3O^+(aq)$	$= Mg^{2+}(aq) + H_2(g) + 2 H_2O$
الحالة الابتدائية	$8,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	$5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$	0
الحالة النهائية	$8,3 \cdot 10^{-2} - x_{\max}$	$5 \cdot 10^{-4} - 2 x_{\max}$	x_{\max}

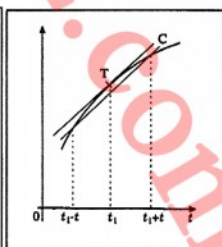
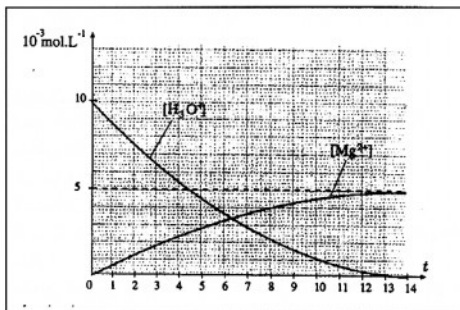
— حساب التقدم الأعظمي : إما $8,3 \cdot 10^{-2} - x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = 8,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

أو $5 \cdot 10^{-4} - 2 x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $n(H_3O^+) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$. ومنه : $x_{\max} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ هو المتفاعل المحد .

- رسم على نفس الشكل منحنيات $[H_3O^+]$ و $[Mg^{2+}]$ بدلالة الزمن : حسب جدول تقدم التفاعل : $x = n(Mg^{2+}(aq))$ و $n(H_3O^+) = 5 \cdot 10^{-4} - 2 x_{\max}$ بحذف x من المعادلتين ثم نقسم على حجم المحلول V نحصل على :
 $[Mg^{2+}] = 1/2 \cdot (10^{-2} - [H_3O^+])$. ولدينا : $[H_3O^+] = 10^{-pH}$. و منه نملأ الجدول التالي :

t (min)	0	2	4	6	8	10	12	14
pH	2,00	2,12	2,27	2,44	2,66	2,95	3,41	4,36
$[H_3O^+]$ (mmol)	10	7,6	5,4	3,6	2,2	1,1	0,39	0,044
$[Mg^{2+}]$ (mmol)	0	1,2	2,3	3,2	3,9	4,4	4,8	4,98



و منه نرسم على نفس الشكل منحنيات $[Mg^{2+}]$ و $[H_3O^+]$ بدلالة الزمن :
 3- حساب السرعة عند اللحظتين $t_1 = 2 \text{ min}$ و $t_2 = 10 \text{ min}$

$$v = 1/V \cdot dx/dt = d/dt (n(Mg^{2+}))/V = d[Mg^{2+}]/dt$$

و منه : — السرعة عند اللحظة $t_1 = 2 \text{ min}$:

$$v = ([Mg^{2+}]_{t=4} - [Mg^{2+}]_{t=0}) / (4 - 0) = 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/(L} \cdot \text{min)}$$

$$v = ([Mg^{2+}]_{t=12} - [Mg^{2+}]_{t=8}) / (12 - 8) = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/(L} \cdot \text{min)} : t_2 = 10 \text{ min}$$

التحريين 21

نسكب 200 mL من حمض الكلور تركيزه $c = 1 \text{ mol/L}$ على برادة من الزنك كتلتها $m = 4,8 \text{ g}$. شوارد الأوكسونيوم H_3O^+ تتفاعل مع الزنك Zn لتعطي الشوارد Zn^{2+} و ثنائي الهيدروجين $H_2(g)$.

- اكتب المعادلة الإجمالية للتفاعل .

2- هل كميات المادة الموضوعة تحقق الشروط الستوكيومترية ؟ اعد كتابة المعادلة الإجمالية مع حصة المادة :

a- عند اللحظة $t = 0$ ، b- عند اللحظة $t = \infty$ ، c- عند اللحظة $t = t_{1/2}$

3- الحجم المولي في شروط التجربة هو $V_M = 24 \text{ L/mol}$.

احسب حجم غاز الهيدروجين النهائي .

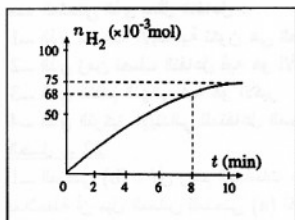
4- المنحنى التالي يعطي مظهر لكمية المادة لثنائي الهيدروجين $\text{H}_2(\text{g})$ المنطلق بدلالة الزمن .

a- اعط حجم ثنائي الهيدروجين المنطلق عند اللحظتين $t_1 = 0$ و $t_2 = 8 \text{ min}$.

b- اعط قيمة $t_{1/2}$.

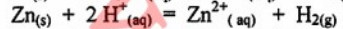
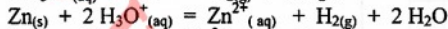
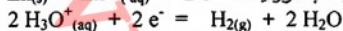
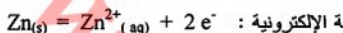
c- اقترح تعريف للسرعة المتوسطة لتشكل ثنائي الهيدروجين بين اللحظتين $t_1 = 0$ و $t_2 = 8 \text{ min}$ ثم احسب قيمتها .

d- ارسم مظهر المنحنى لـ $n(\text{H}^+)$ و $n(\text{Zn})$ مع إحترام زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.



الحل - 21

1- كتابة المعادلة الإجمالية للتفاعل : — كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية :



2- هل كميات المادة الموضوعة تحقق الشروط الستوكيومترية ؟ اعد كتابة المعادلة الإجمالية مع حصة المادة :

حساب كمية المادة الابتدائية للمفاعلات : $n_{\text{Zn}} = m/M = (4,8)/64 = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.

$$n(\text{H}^+) = c \cdot V = 1 \cdot 0,2 = 0,2 \text{ mol}$$

c- نشكل جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$2 \text{H}^{+}_{(\text{aq})}$	+	$\text{Zn}_{(\text{s})}$	=	$\text{H}_{2(\text{g})}$	+	$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$
الحالة الابتدائية	0,2 mol		$7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$		0		0
الحالة النهائية	$0,2 - 2 x_{\text{max}}$		$7,5 \cdot 10^{-2} - x_{\text{max}}$		x_{max}		x_{max}

— حساب التقدم الأعظمي : إما $0,2 - 2 x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = 10 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ أو

$$7,5 \cdot 10^{-2} - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{\text{max}} = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} = n(\text{Zn}_{(\text{s})})$. ومنه هو $\text{Zn}_{(\text{s})}$ هو المتفاعل المحد .

و منه كميات المادة الموضوعة لا تحقق الشروط الستوكيومترية .

— كتابة المعادلة الإجمالية مع حصة المادة :

معادلة التفاعل	$2 \text{H}^{+}_{(\text{aq})}$	+	$\text{Zn}_{(\text{s})}$	=	$\text{H}_{2(\text{g})}$	+	$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$
$t = 0$	0,2 mol		$7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$		0		0
$t = \infty$	0,05		0		$7,5 \cdot 10^{-2}$		$7,5 \cdot 10^{-2}$
$t = t_{1/2}$	0,125		0,0375		0,0375		0,0375

3- حساب حجم غاز الهيدروجين النهائي :

$$V_{\text{H}_2} = n(\text{H}_2) \cdot V_M = 0,075 \cdot 24 = 1,8 \text{ L}$$

a- حجم ثنائي الهيدروجين المنطلق عند $t_1 = 0$: $V_{\text{H}_2} = 0$.

$$V_{\text{H}_2} = 68 \cdot 10^{-3} \cdot 24 = 1,63 \text{ L} : t_2 = 8 \text{ min}$$

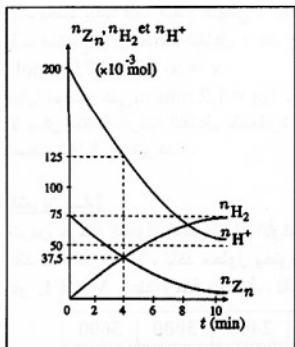
b- اعطاء قيمة $t_{1/2}$: عند $t = t_{1/2}$: $x = x_{\text{max}} / 2 = 0,0375 \text{ mol}$.

بإبنا نحصل على : $t_{1/2} = 4 \text{ min}$.

c- تعريف للسرعة المتوسطة لتشكل ثنائي الهيدروجين بين اللحظتين $t_1 = 0$ و $t_2 = 8 \text{ min}$ ثم احسب قيمتها :

$$V_m = (n_{\text{H}_2(t_2)} - n_{\text{H}_2(t_1)}) / (t_2 - t_1) = (0,068 - 0) / (8 - 0) = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/min}$$

لت رسم مظهر المنحنى لـ $n(\text{H}^+)$ و $n(\text{Zn})$ مع إحترام زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$:



التمرين 22

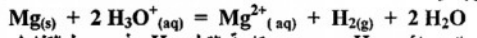
- الشكل المقابل يمثل تطور التقدم للتفاعل بدلالة الزمن .
حدد المنحنى الذي يمثل التفاعل :
1- الذي سرعته الابتدائية تكون هي الصغرى
2- الذي زمن نصف التفاعل فيه هو الأصغر .
3- الذي التقدم النهائي فيه هو الأكبر
4- الذي التركيز الابتدائي للمتفاعل المحد فيه هو الأكبر .

الحل 22

- 1- المنحنى (b) : لأن رسم المماسات عند اللحظة $t = 0$ يسمح بملاحظة أن ميل المماس للمنحنى (a) أكبر من ميل المماس للمنحنى (b) . انظر الشكل ، 2- المنحنى (b) : لأن الزمن أين :
3- المنحنى (a) : لأن : $x_{fa} > x_{fb}$ ، 4- المنحنى (a) : لأن : $x_{fa} > x_{fb}$.

التمرين 23

تفاعل محلول حمض الكلور مع المغنيزيوم هو تفاعل أكسدة إرجاعية معادلته :



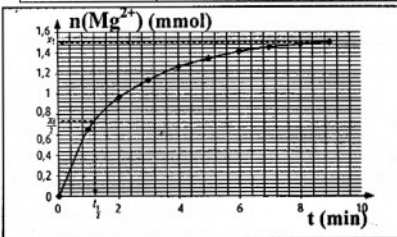
جهاز pH - mètre يسمح بمتابعة التطور pH في وسط التفاعل بدلالة الزمن . المنحنى الناتج $n(\text{Mg}^{2+}) = f(t)$ يعطي في الشكل التالي :

- 1- شكل جدول تطور التفاعل ثم بين أن التقدم x للتفاعل يساوي إلى كمية المادة لشوارد $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ عند كل لحظة .
2- حدد بيانيا قيمة التقدم النهائي .
3- استنتج زمن نصف التفاعل . هل يمكن متابعة حركية التفاعل بالمعايرة المتتالية لعينات منه ؟

الحل 23

1- جدول تطور التفاعل :

معادلة التفاعل	Mg(s)	$+ 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	$= \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_{2(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O}$		
الحالة الابتدائية	$n_1 \text{ mol}$	$n_2 \text{ mol}$	0	0	زيادة
الحالة النهائية	$n_1 - x_f$	$n_2 - 2 x_f$	x_f	x_f	زيادة



- و منه : $n(\text{Mg}^{2+}(\text{aq})) = x$
2- تحديد بيانيا قيمة التقدم النهائي : $x_f = 4,5 \text{ mmol}$. انظر الشكل .
3- استنتاج زمن نصف التفاعل : عند $t = t_{1/2}$:
 $x = x_f / 2 = 0,75 \text{ mmol}$
بيانيا نحصل على : $t_{1/2} = 1,2 \text{ min}$
لا يمكن متابعة حركية التفاعل بالمعايرة المتتالية لعينات منه لأن زمن نصف التفاعل صغير جدا .

التمرين 24

ندرس حركية التحول الذاتي للماء الأوكسجيني في درجة حرارة ثابتة :
 $2 \text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_{2(\text{g})}$
عند اللحظة $t = 0$ ، نأخذ محلول يحتوي على 1 mol من H_2O_2 ، الذي نعتبره ثابت خلال التجربة ، هو $V = 1 \text{ L}$. عند أزمنة مختلفة ، نقيس حجم غاز الأوكسجين المنطلق ، في ضغط ثابت ، فنحصل على الجدول التالي :

t (s)	0	120	300	600	1200	1800	2400	3000	3600
$V_{\text{O}_2}(\text{L})$	0,000	0,108	0,264	0,492	0,756	0,936	1,044	1,104	1,140

- في شروط التجربة الحجم المولي قيمته : $V_M = 24,0 \text{ L/mol}$.
 1- حدد تقدم التفاعل عند كل قياس لحجم الأوكسجين المنطلق .
 2- ارسم المنحنيين $n_{O_2} = f(t)$ و $x = f(t)$.

الحل - 24

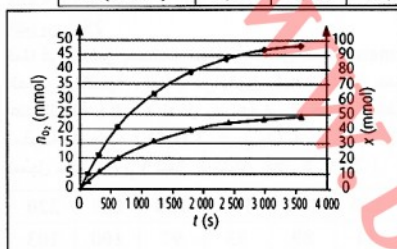
- 1- تحديد تقدم التفاعل عند كل قياس لحجم الأوكسجين المنطلق :

معادلة التفاعل	$2 \text{H}_2\text{O}_{2(aq)} = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_{2g}$		
الحالة الابتدائية	1 mol	0	0
الحالة الإنتقالية	$1 - 2x$	$2x$	x

عند كل لحظة ، كمية المادة للأوكسجين تساوي إلى التقدم x للتفاعل : $x = n_{O_2} = V_{O_2}/V_M$. ومنه نملأ الجدول :

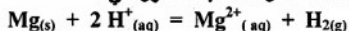
t (s)	0	120	300	600	1200	1800	2400	3000	3600
$V_{O_2}(L)$	0,000	0,108	0,264	0,492	0,756	0,936	1,044	1,104	1,140
$n_{O_2} (mmol)$	0,00	4,50	11,0	20,5	31,5	39,0	43,5	46,0	47,5
$x (mmol)$	0,00	4,50	11,0	20,5	31,5	39,0	43,5	46,0	47,5

- 2- رسم المنحنيين $x = f(t)$ و $n_{O_2} = f(t)$:
 انظر الشكل المرفق .



تمرين - 25

في بالون معلق سعته 500 mL ، نفاعل قطعة من المغنيزيوم كتلتها $m = 0,02 \text{ g}$ مع 100 mL من حمض الكلور الموجود بالزيادة .
 معادلة التفاعل النمذجة للتحويل هي :



البالون يوضع في حمام مائي ضبطت درجة حرارته إلى 20°C .

- 1- ما هو الحجم الذي يشغله الغاز المتشكل ؟
 2- علما أن التقدم x للتفاعل يساوي إلى كمية المادة لثنائي الهيدروجين المتشكل ، استنتج عبارة x بدلالة ضغط غاز الهيدروجين .
 3- اشرح كيف نتابع تجريبيًا التطور الزمني للتحويل بطريقة الضغط (Pressiométrie) .

الحل - 25

- 1- الحجم الذي يشغله الغاز المتشكل : الحجم الذي يشغله الغاز المتشكل هو نفس حجم البالون منقوص منه حجم المحلول :
 $V_{H_2} = 500 - 100 = 400 \text{ mL}$

2- استنتاج عبارة x بدلالة ضغط غاز الهيدروجين : $x_{H_2} = (P \cdot V)/(R \cdot T) = 1,64 \cdot 10^{-7} \cdot P_{H_2}$

- 3- شرح كيف نتابع تجريبيًا التطور الزمني للتحويل بطريقة الضغط (Pressiométrie) : يقيس الضغط الكلي P والذي هو $P = P_{H_2} + P_0 \Rightarrow P_{H_2} = P - P_0$. تجريبيًا نقيس قيمة الضغط P_0 عند اللحظة الابتدائية قبل أن يبدأ التفاعل . ثم نسجل قيم الضغط $P(t)$ بواسطة جهاز قياس الضغط عند لحظات مختلفة t . التقدم x للتفاعل إذن يتناسب مع $P(t) - P_0$.

التمرين - 26

في بيشر ، ندخل حجم V_1 من محلول مائي لبيروكسيدكبريتات البوتاسيوم $(2\text{K}^{+}_{(aq)} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(aq)})$ تركيزه C_1 .
 عند اللحظة $t = 0$ نضيف حجم V_2 من محلول مائي لليود البوتاسيوم $\text{K}^{+}_{(aq)} + \text{I}^{-}_{(aq)}$ تركيزه C_2 .
 جهاز Conductimètre يسمح بمتابعة تطور الناقلية G بدلالة الزمن . معادلة التفاعل هي :



- 1- شكل جدول تطور التحويل الكيميائي .
 2- استنتج أن G يمكن أن تكون على الشكل : $G = 1/V \cdot (A + Bx)$ حيث x هو تقدم التفاعل .

الحل - 26

- 1- جدول تطور التحويل الكيميائي :

النواتج	المتفاعلات	التقدم
$\text{I}_{2(aq)} + 2 \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$	$2 \text{I}^{-}_{(aq)} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(aq)}$	معادلة التفاعل
0	$c_1 \cdot V_1 \text{ mol}$	0
x_f	$c_1 \cdot V_1 - x_f$	x_f
0	$c_2 \cdot V_2 \text{ mol}$	0
$2 x_f$	$c_2 \cdot V_2 - 2 x_f$	x_f

2- استنتاج أن G يمكن أن تكون على الشكل : $G = 1/V \cdot (A + Bx)$:

$$G = k \cdot \sigma = k \cdot (\lambda (S_2O_8^{2-}) [S_2O_8^{2-}] + \lambda(I^-) [I^-] + \lambda(SO_4^{2-}) [SO_4^{2-}] + \lambda(K^+) [K^+])$$

$$G = k \cdot (\lambda (S_2O_8^{2-}) (c_1 \cdot V_1 - x)/V + \lambda(I^-) (c_2 \cdot V_2 - 2x)/V + \lambda(SO_4^{2-}) (2x)/V + \lambda(K^+) (2c_1 \cdot V_1 + c_2 \cdot V_2)/V)$$

$$G = 1/V \{ k [\lambda (S_2O_8^{2-}) (c_1 \cdot V_1) + \lambda(I^-) (c_2 \cdot V_2) + \lambda(K^+) (2c_1 \cdot V_1 + c_2 \cdot V_2)] + k [-\lambda(SO_4^{2-}) - 2\lambda(I^-) + 2\lambda(SO_4^{2-})] \cdot x \}$$

$$B = k [-\lambda(SO_4^{2-}) - 2\lambda(I^-) + 2\lambda(SO_4^{2-})] \quad \text{حيث} \quad G = 1/V \cdot (A + Bx)$$

$$A = k [\lambda (S_2O_8^{2-}) (c_1 \cdot V_1) + \lambda(I^-) (c_2 \cdot V_2) + \lambda(K^+) (2c_1 \cdot V_1 + c_2 \cdot V_2)]$$

التدريب 27-

1- نفاعل قطعة من الزنك مع حمض الكلور . نريد متابعة حركية هذا التفاعل . ما هي الطريقة التي نتبعها ؟
a- طريقة المعايرة pH-métrie ، b- طريقة الضغط (Pressiométrie) ،

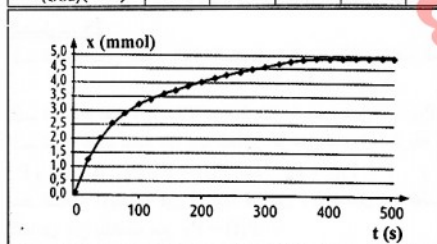
الحل - 27

1- a- طريقة المعايرة pH-métrie ، b- طريقة الضغط (Pressiométrie) لأنه خلال التفاعل تتناقص كمية H^+ و منه يمكن متابعته بطريقة المعايرة pH-métrie . كما يتشكل غاز H_2 و منه يمكن متابعته بطريقة الضغط (Pressiométrie) .

التدريب 28-

قمنا في المختبر بمحاكات مهاجمة حمض المياه $eaux \text{ de ruissellement}$ على كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ الموجودة في الصخور الكلسية . نسكب في بالون 100 mL من حمض الكلور تركيزه $0,10 \text{ mol/L}$.
عند اللحظة $t = 0 \text{ s}$ ندخل بسرعة في المحلول الحمضي 2,0 g من كربونات الكالسيوم بزيادة . التفاعل الكيميائي الحادث يمكن نمذجته بالمعادلة : $CaCO_{3(s)} + 2 H_3O^+_{(aq)} = Ca^{2+}_{(aq)} + CO_{2(g)} + 3 H_2O$.
نسجل حجم $V_{(CO_2)}$ للغاز المتشكل خلال كل 20 s :

t (s)	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220
$V_{(CO_2)}(mL)$	0	29	49	63	72	79	84	89	93	97	100	103
t (s)	240	260	280	300	320	340	360	380	400	420	440	460
$V_{(CO_2)}(mL)$	106	109	111	113	115	117	118	119	120	120	120	120

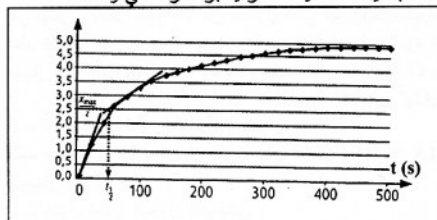


1- علما أن التقدم x للتفاعل يساوي إلى كمية المادة لـ $CO_{2(g)}$ المتشكل ، عبر عن x عند اللحظة t بدلالة P_{atm} ، T ، $V_{(CO_2)}$ و R . احسب قيمته العددية من أجل $t = 60 \text{ s}$ إذا كان $T = 20^\circ C$ و $P_{atm} = 1,02 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.
نحسب قيم x و نرسم المنحنى البياني التالي :
2- عرف السرعة الحجمية للتفاعل . كيف تتغير مع الزمن ؟
3- عرف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ثم حدد قيمته بيانيا .

الحل - 28

1- التعبير عن x عند اللحظة t بدلالة P_{atm} ، T ، $V_{(CO_2)}$ و R ثم احسب قيمته العددية : غاز يعتبر غاز مثالي و منه : $P \cdot V = xRT \Rightarrow x = P \cdot V / RT = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

2- تعريف السرعة الحجمية للتفاعل و كيفية تغيرها مع الزمن :
عند حجم كلي ثابت : $v(t) = 1/V \cdot dx/dt \text{ (mol/(L} \cdot \text{s))}$
قيمة المشتقة عند نقطة من المنحنى تسمح بتحديد معامل توجيه المماس للمنحنى عند تلك النقطة . السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة t معرفة بالعلاقة التالية : $v(t) = 1/V \cdot dx(t)/dt$. يكفي إذن إجراء النسبة بين قيمة المشتقة و حجم وسط التفاعل للحصول على قيمة هذه السرعة . السرعة الحجمية للتفاعل لها علاقة مع تغير dx/dt . و بما أن dx/dt يتناقص مع الزمن إذن السرعة الحجمية كذلك تتناقص مع مرور الزمن .



3- تعريف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ثم تحديد قيمته بيانيا : زمن نصف التفاعل هي اللحظة أين : $x = x_{max} / 2$.
تحديد $t_{1/2}$ بيانيا : بالقراءة على المنحنى نجد : $t_{1/2} = 56 \text{ s}$.

التدريب 29-

نفاعل 2,0 g من كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ مع 100 mL من حمض الكلور تركيزه $0,10 \text{ mol/L}$. التحول يمكن

متابعته بقياس الناقلية النوعية σ للمحلول بدلالة الزمن .

ـ ما هي الشوارد الموجودة في المحلول .

ـ نلاحظ تجريبيًا نقصان في الناقلية النوعية . برر ذلك بمعرفة قيم الناقلات النوعية المولية الشاردية .

ـ احسب الناقلية النوعية σ عند اللحظة $t = 0$

ـ بين أن الناقلية النوعية σ ترتبط بالتقدم بالعلاقة التالية : $\sigma = 4,25 - 580 x$.

تعطى : $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$, $\lambda(\text{Cl}^-) = 7,5 \text{ mS} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$, $\lambda(\text{Ca}^{2+}) = 12,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$

الحل - 29

ـ الشوارد الموجودة في المحلول هي : معادلة التفاعل هي : $\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) = \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}$
 إذن الشوارد الموجودة في المحلول هي : $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ و $\text{Cl}^-(\text{aq})$ و $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$.

ـ نلاحظ تجريبيًا نقصان في الناقلية النوعية : خلال التفاعل تتناقص كمية شوارد $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ و تزداد كمية شوارد $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ المتشكلة . بما أن الناقلية النوعية للشوارد $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ أكبر ، فإنه تسبب في نقصان الناقلية للمحلول .

ـ حساب الناقلية النوعية σ عند اللحظة $t = 0$: $\sigma(t) = \lambda_{(\text{Ca}^{2+})} [\text{Ca}^{2+}] + \lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)} [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{(\text{Cl}^-)} [\text{Cl}^-]$

$$\sigma_{(t=0)} = \lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)} [\text{H}_3\text{O}^+]_0 + \lambda_{(\text{Cl}^-)} [\text{Cl}^-]_0 = (\lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)} + \lambda_{(\text{Cl}^-)}) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_0$$

$$\sigma_0 = (\lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)} + \lambda_{(\text{Cl}^-)}) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_0 = (35,0 + 7,5) \cdot 10^{-3} \cdot 0,10 \cdot 10^3 = 4,25 \text{ S/m}$$

ـ تبين أن الناقلية النوعية σ ترتبط بالتقدم بالعلاقة التالية : $\sigma = 4,25 - 580 x$

ـ تحديد كمية المادة الابتدائية للمفاعلات الموضوعة : $n(\text{CaCO}_3(\text{s})) = m/M = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

$$n(\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})) = n(\text{Cl}^-(\text{aq})) = c \cdot V = 0,10 \cdot 0,100 \cdot 10^3 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

ـ جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	+	$2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	=	$\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$	+	$\text{CO}_2(\text{g})$	+	$3 \text{H}_2\text{O}$
الحالة الابتدائية	$2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$		$1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$		0		0		.
الحالة الإنتقالية	$2,0 \cdot 10^{-2} - x$		$1,0 \cdot 10^{-2} - 2x$		x		x		.

$$\sigma(t) = \lambda_{(\text{Ca}^{2+})} (x/V) + \lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)} (1,0 \cdot 10^{-2} - 2x)/V + \lambda_{(\text{Cl}^-)} (1,0 \cdot 10^{-2})/V$$

$$\sigma = 4,25 - 580 x \quad . \quad V = 0,100 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \quad \text{نضع :}$$

التبرين - 30

ندرس حركية التفاعل بين شوارد البرمنغنات (بنفسجي) و حمض *acide éthanedioïque* صيغته المجرى $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (شفاف) .
 التثانيات Ox/Red الداخلة في التفاعل هي : $\text{CO}_2(\text{g}) / \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4(\text{aq})$, $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) / \text{Mn}^{2+}(\text{aq})$. نمزج $20,0 \text{ cm}^3$ من

محلول مائي لبرمنغنات البوتاسيوم تركيزه $0,20 \text{ mol/L}$ محمضة بحمض الكبريت و $20,0 \text{ cm}^3$ من محلول مائي للحمض تركيزه $0,50 \text{ mol/L}$.

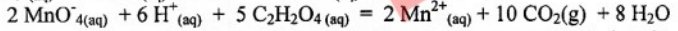
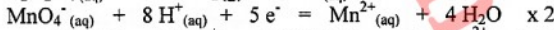
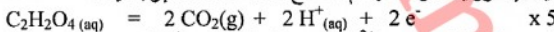
1- اكتب المعادلات النصفية الإلكترونية للأكسدة الإرجاعية . استنتج معادلة الأكسدة الإرجاعية .

2- ماهو المتفاعل المحد ثم اوجد العلاقة التي تربط كمية المادة للشوارد $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ المتشكلة عند كل لحظة و التقدم x للتفاعل . استنتج قيمة التقدم الأعظمي للتفاعل .

3- عند اللحظة $t = 0$ ، نمزج بسرعة المحلولين . المحلول الحاوي على شوارد المنغنيوز يظهر شفاف . استنتج كيف يتطور لون المحلول خلال التفاعل .

الحل - 30

1- كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها ثم استنتاج معادلة الأكسدة الإرجاعية :



2- المتفاعل المحد : - تحديد كمية المادة الابتدائية للمفاعلات الموضوعة :

$$n(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) = [\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4] \cdot V_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4} = 0,50 \cdot 20,0 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(\text{MnO}_4^-) = [\text{MnO}_4^-] \cdot V_{\text{MnO}_4^-} = 0,20 \cdot 20,0 \cdot 10^{-3} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

ـ جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$5 \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4(\text{aq})$	+	$2 \text{MnO}_4^-(\text{aq})$	+	$6 \text{H}^+(\text{aq})$	=	$2 \text{Mn}^{2+}(\text{aq})$	+	$10 \text{CO}_2(\text{g})$	+	$8 \text{H}_2\text{O}$
الحالة الابتدائية	$1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$		$4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$		زيادة		0		0		زيادة
الحالة النهائية	$1,0 \cdot 10^{-2} - 5x_{\text{max}}$		$4,0 \cdot 10^{-3} - 2x_{\text{max}}$		زيادة		$2 x_{\text{max}}$		$10 x_{\text{max}}$		زيادة

- المتفاعل المحد : إما $x_{\max} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ أو $x_{\max} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.
 إذن : $x_{\max} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. إذن لا يوجد متفاعل محد .
 3- استنتاج كيف يتطور لون المحلول خلال التفاعل : يتحول لون المزيج من البنفسجي إلى الشفاف .

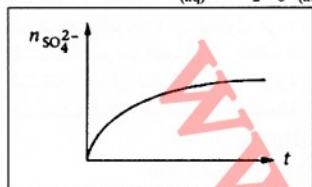
التمرين 31

نمزج محلول شفاف ليود البوتاسيوم ($K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$) مع محلول شفاف من بروكسوديسولفات البوتاسيوم ($2K^+_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)}$) المزيج يأخذ لون بني و هو لون شوارد ثلاثي اليود في محلول .

- 1- معادلة تفاعل الأكسدة الإرجاعية الحادث هي : $3 I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)} = I_3^-_{(aq)} + 2 SO_4^{2-}_{(aq)}$
 ما هي الثنائيات Ox/Red الداخلة في التفاعل ؟

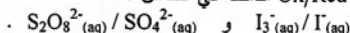
2- اكتب المعادلتين النصفيتين الإلكترونيتين و من خلالهما تحقق من صلاحية معادلة التفاعل الأكسدة الإرجاعية المعطاة سابقا .

3- المنحنى المعطى في الشكل المقابل يمثل تطور كمية المادة لشوارد السولفات الناتجة بدلالة الزمن . إذا أعدنا التجربة باستخدام درجة حرارة أعلى و نحافظ على نفس نسب المحاليل السابقة . ما هو مظهر المنحنى الناتج .

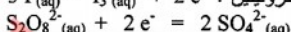


الحل 31

a- الثنائيات Ox/Red الداخلة في التفاعل :



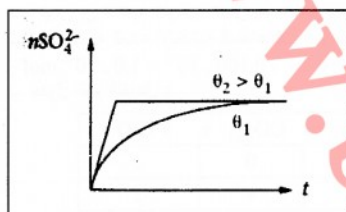
b- كتابة المعادلتين النصفيتين الإلكترونيتين : $3 I^-_{(aq)} = I_3^-_{(aq)} + 2 e^-$



و منه نحصل على معادلة التفاعل المعطاة سابقا :



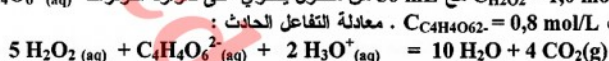
2- مظهر المنحنى الناتج بعد رفع درجة الحرارة : انظر الشكل .



التمرين 32

نمزج في وسط ساخن و حمضي 10 mL من محلول بيروكسيد الهيدروجين (الماء الأوكسجيني) $H_2O_2_{(aq)}$ تركيزه $C_{H_2O_2} = 1,0 \text{ mol/L}$ مع 50 mL من محلول يحتوي على شوارد التترات $C_4H_4O_6^{2-}_{(aq)}$

بحيث $C_{C_4H_4O_6^{2-}} = 0,8 \text{ mol/L}$. معادلة التفاعل الحادث :

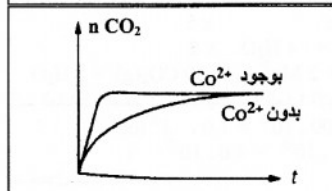
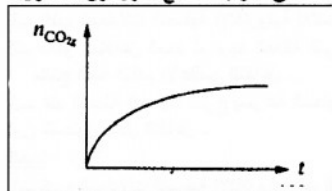


- 1- نحضر مزيج من محلول بيروكسيد الهيدروجين و محلول يحتوي على شوارد التترات في وسط ساخن و حمضي : بعد مدة زمنية طويلة نلاحظ انطلاق غاز . في مزيج آخر مماثل للمزيج السابق نضيف بعض بلورات من كلور الكوبالت II فنلاحظ أن المزيج يتلون في البداية باللون الوردي (لون شوارد الكوبالت II) ثم بسرعة نلاحظ انطلاق غاز بكثافة مع تحول لون المحلول إلى اللون الأخضر (لون شوارد الكوبالت III) . بعد مدة زمنية يتناقص انطلاق الغاز و المزيج يأخذ اللون الوردي .

a- ما هو الدور الذي لعبته شوارد الكوبالت II ؟

b- فسر التحولات اللونية الملاحظة .

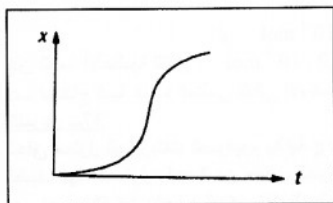
2- المنحنى في الشكل المقابل يمثل تطور كمية المادة لثنائي أكسيد الكربون CO_2 المتشكل خلال مرور زمن بدون إضافة شوارد الكوبالت . كيف يتغير المنحنى بإضافة شوارد الكوبالت ؟



الحل 32

a- الدور الذي لعبته شوارد الكوبالت II هو دور الوسيط .

b- تفسير التحولات اللونية الملاحظة : شوارد الكوبالت II (لونها وردي) تتأكسد إلى شوارد الكوبالت III (لونها أخضر) ثم شوارد الكوبالت III (لونها أخضر) مع إلى شوارد الكوبالت II (لونها وردي) و منه ينتهي التفاعل .



المنحنى الموضح في الشكل المقابل يمثل تطور تقدم التفاعل x مع الزمن .
أوصف تطور سرعة التفاعل مع الزمن مع التبرير .

الحل - 33

في بداية التفاعل ، نلاحظ أن السرعة تزداد ، ثم نصل إلى نقطة انعطاف و منه v تستأنف . هذه الظاهرة يمكن تفسيرها على أن التفاعل استعمل وسيط ذاتيا أي استعمل وسيط نفسه بالنتيجة المتصل في شوارد المنغنيز $Mn^{2+}_{(aq)}$.

التمر ين - 34

ندرس التطور مع الزمن لتفاعل الأكسدة الإرجاعية الذي معادلته : $2 \text{I}^{-}_{(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})} = \text{I}_{2(\text{g})} + 2 \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ عند اللحظة $t = 0$ نمزج 10 mL من محلول بيروكسوديكبريتات الصوديوم $2 \text{Na}^{+}_{(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})}$ تركيزه : $[\text{I}^{-}_{(\text{aq})}] = 10^{-2} \text{ mol/L}$ مع 30 mL من محلول يود البوتاسيوم $\text{K}^{+}_{(\text{aq})} + \text{I}^{-}_{(\text{aq})}$ تركيزه : $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})}] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.
 - ما هو المتفاعل المحد ؟
 - اعط جدول تقدم التفاعل .

الحل - 34

a- جدول تقدم التفاعل :

	التقدم	المفاعلات		النواتج	
معادلة التفاعل		$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2(\text{g}) + 2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$			
الحالة الابتدائية	0	$1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$	$3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$	0	0
الحالة النهائية	x_{max}	$1 \cdot 10^{-4} - x_{\text{max}}$	$3 \cdot 10^{-4} - 2 x_{\text{max}}$	x_{max}	$2 x_{\text{max}}$

b- المتفاعل المحد : إما $1 \cdot 10^{-4} - x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

$$3 \cdot 10^{-4} - 2 x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

إذن : $x_{\max} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$. إذن المتفاعل المحد هو $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})$

التَّامِرِينَ 35

درس حركية التفاعل بين حمض **acide ethanedioique** صيغته $C_2H_2O_4$ و محلول برمنغنات البوتاسيوم . معادلة التفاعل تكتب : $2 MnO_4^{-(aq)} + 6 H_3O^{+(aq)} + 5 C_2H_2O_4(aq) = 2 Mn^{2+(aq)} + 10 CO_2(g) + 14 H_2O$.
 نأخذ 20,0 mL من محلول برمنغنات البوتاسيوم تركيزه $C = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ و 20,0 mL من محلول حمض **acide ethanedioique** تركيزه $C' = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$. هل يوجد متفاعل محد في هذا التفاعل ؟ برر لإجابة بمطاء جدول تقدم التفاعل .

الحل - 35

– جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$2 \text{MnO}_4^{-(\text{aq})} + 5 \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4(\text{aq}) + 6 \text{H}_3\text{O}^{+(\text{aq})} = 2 \text{Mn}^{2+(\text{aq})} + 10 \text{CO}_2(\text{g}) + 14 \text{H}_2\text{O}$					
الحالة الابتدائية	$4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$	10^{-2} mol		0	0	.
الحالة النهائية	$4 \cdot 10^{-3} - 2x_{\text{max}}$	$10^{-2} - 5x_{\text{max}}$		$2x_{\text{max}}$	$10x_{\text{max}}$.

ب- التقدم الأعظمي : إما $4 \cdot 10^{-3} - 2 x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

أو $x_{\max} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \Rightarrow 5 x_{\max} - 10^{-2} = 0$. إذن : $x_{\max} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. إذن لا يوجد متفاعل محدد .

التمرين 36-

نمزج في وسط حمضي 10 mL من محلول برمنغنات البوتاسيوم تركيزه $C = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ مع 30 mL من محلول بيروكسيد الهيدروجين تركيزه $C' = 0,1 \text{ mol/L}$. معادلة التفاعل الأوكسدة الإرجاعية الحادث يكتب :

$$2 \text{MnO}_4^{2-}(\text{aq}) + 6 \text{H}_3\text{O}^{+}(\text{aq}) + 5 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) = 2 \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) + 14 \text{H}_2\text{O}$$

هـ. اعط جدول التقدم التفاعل . بـ. احسب التقدم الأعظمي . جـ. استنتج كمية المادة العظمى لثنائي الأوكسجين المتشكل .

الحل - 36

a- جدول التّقدم التّفاعل :

معادلة التفاعل	$2 \text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 5 \text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) + 6 \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) = 2 \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 5 \text{O}_2 (\text{g}) + 14 \text{H}_2\text{O}$					
الحالة الابتدائية	$2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$	$3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$		0	0	.
الحالة النهائية	$2 \cdot 10^{-4} - 2x_{\text{max}}$	$10^{-2} - 5x_{\text{max}}$		$2x_{\text{max}}$	$5x_{\text{max}}$.

b- حساب التقدم الأعظمي : إما $2.0 \cdot 10^{-4} - 2 x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

$$3,0 \cdot 10^{-3} - 5 x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{\max} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

$$n_{O_2 \max} = 5 x_{\max} \Rightarrow (n_{O_2})_{\max} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

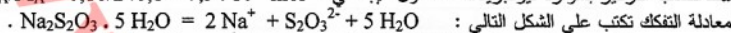
التمرين 37

- تحقق محلول ثيوكبريتات الصوديوم بإذابة 0,18 g من ثيوكبريتات الصوديوم البلورية النقية في 50 mL من الماء النقي .
 نضيف لهذا المحلول 2 mL من حمض الكلور تركيزه $C = 1 \text{ mol/L}$. المزيج يتعكر : يتشكل راسب للكبريت .
 احسب التركيز بشوارد ثيوكبريتات للمحلول الابتدائي . ثيوكبريتات الصوديوم النقية متبلورة مع خمس جزيئات من الماء .
 و هي بلورة صلبة بيضاء صيغتها : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$.
 بـ اكتب معادلة التفاعل الحادث علما أنه يتشكل أيضا ثنائي أكسيد الكبريت و الماء .
 جـ اعط جدول التقدم للتفاعل .
 دـ احسب التقدم للأعظمي .
 هـ استنتج كتلة الكبريت المتشكلة خلال مدة لا نهائية .

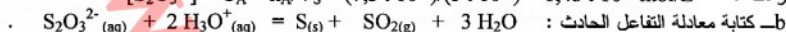
الحل 37

ندعو البلورة $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ بـ A :

$$n_A = m_A / M_A = 0,18 / 248,1 = 7,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$



$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = C_A = n_A / V_S = (7,3 \cdot 10^{-4}) / (5 \cdot 10^{-2}) = 1,45 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$



جـ جدول التقدم للتفاعل :

معادلة التفاعل	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$	$+ 2 \text{ H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	$= \text{S}_{(s)} + \text{SO}_{2(g)} + 3 \text{ H}_2\text{O}$		
الحالة الابتدائية	$7,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$	$2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	0	0	.
الحالة النهائية	$7,3 \cdot 10^{-4} - x_{\max}$	$2,0 \cdot 10^{-3} - 2 x_{\max}$	x_{\max}	x_{\max}	.

$$7,3 \cdot 10^{-4} - x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = 7,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$2,0 \cdot 10^{-3} - 2 x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$x_{\max} = 7,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$m_{S \max} = n_S \cdot M_S = 7,3 \cdot 10^{-4} \cdot 32,1 = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ g}$$

التمرين 38

- نريد تحقيق نفس التجربة الموضحة في التمرين السابق بمزج حجم $V = 50 \text{ mL}$ من محلول ثيوكبريتات الصوديوم تركيزه $C = 2,90 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ و حجم $V' = 2 \text{ mL}$ من محلول حمض الكلور تركيزه $C' = 1,00 \text{ mol/L}$.
 1ـ احسب الحجم V_i من محلول ثيوكبريتات الصوديوم تركيزه $C_0 = 0,1 \text{ mol/L}$ الواجب أخذه لتحقيق 50 mL من محلول تركيزه C .
 2ـ اوصف البروتوكول التجريبي علما أن الأدوات المتوفرة هي : سحاحة 25 mL ، بيشر 50 mL ، بيشر آخر 100 mL ، مصاصة 5 mL و مصاصة أخرى 10 mL .
 3ـ نضيف لهذا المحلول 2 mL من محلول حمض الكلور تركيزه 1 mol/L . هل كتلة الكبريت المتشكلة خلال زمن لا نهائي مساوية لكتلة الكبريت التي حصلنا عليها في التمرين السابق .

الحل 38

$$1\text{ـ حساب الحجم } V_i \text{ من محلول ثيوكبريتات الصوديوم : خلال التمديد ، كمية المادة لـ } \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) \text{ لم تتغير و منه :}$$

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_f = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_f \cdot V_f = 2,90 \cdot 10^{-2} \cdot 5 \cdot 10^{-2} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_i = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_i \cdot V_i = 1,0 \cdot 10^{-1} \cdot V_i = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \Rightarrow V_i = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 1,5 \text{ mL}$$

2ـ وصف البروتوكول التجريبي :

ـ نسكب بواسطة السحاحة 15 mL من المحلول الأم في البيشر 100 mL .

ـ نضيف الماء المقطر إلى نصف البيشر ثم نحرك . و بعد التحريك نكمل إضافة الماء إلى مؤشر البيشر 100 mL .

ـ نغلق البيشر ثم نحركه إلى أن يصبح المحلول بداخله متجانس . 3ـ المقارنة بين التجريبتين :

معادلة التفاعل	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$	$+ 2 \text{ H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	$= \text{S}_{(s)} + \text{SO}_{2(g)} + 3 \text{ H}_2\text{O}$		
التجربة الأولى					
الحالة الابتدائية	$7,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$	$2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	0	0	.
الحالة النهائية	$7,3 \cdot 10^{-4} - x_{\max}$	$2,0 \cdot 10^{-3} - 2 x_{\max}$	x_{\max}	x_{\max}	.
التجربة الثانية					
الحالة الابتدائية	$1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	$2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	0	0	.
الحالة النهائية	$1,5 \cdot 10^{-3} - x_{\max}$	$2,0 \cdot 10^{-3} - 2 x_{\max}$	x_{\max}	x_{\max}	.

- في التجربة الأولى $S_2O_3^{2-}$ هو المتفاعل المحد . في التجربة الثانية H_3O^+ هو المتفاعل المحد . لدينا : $m_{Smax} = x_{max}$.
 - في التجربة الأولى : $x_{max} = 7,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$. - في التجربة الثانية : $x_{max} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.
 و منه : نحصل على كمية الكبريت أكبر في التجربة الثانية .

التمرين - 39

في وسط حمضي شاردة الثيوكبريتات يمكن أن تتأكسد و أن ترجع هذا التفاعل يدعى بـ **dismutation** معادلته :
 $S_2O_3^{2-}(aq) + 2 H_3O^+(aq) = S(s) + SO_2(g) + 3 H_2O$. يمكن دراسة تأثير تراكيز المتفاعلات على سرعة التفاعل و هذا بقياس الزمن t لظهور الكبريت S حيث لونه أصفر . لدينا المحاليل التالية :
 - محلول ثيوكبريتات الصوديوم تركيزه $C = 0,2 \text{ mol/L}$ ، محلول حمض الكلور تركيزه $C' = 1 \text{ mol/L}$ ، الماء المقطر .
 نحقق عدة أمزجة الموضحة في الجدول التالي :

$V_1(H_3O^+ + Cl^-)$	40 mL	20 mL	10 mL	5 mL
$V_2(S_2O_3^{2-})$	10 mL	10 mL	10 mL	10 mL
$V_3(H_2O)$	0 mL	20 mL	30 mL	35 mL
$[H_3O^+] \text{ mol/L}$				
$[S_2O_3^{2-}] \text{ mol/L}$				
$t(s)$	80	100	110	130

a- اكمل الجدول . b- كيف يتطور زمن ظهور الكبريت ؟ c- ما هو العامل الحركي ؟ برر إجابتك .

الحل - 39

a- اكمال الجدول :

$V_1(H_3O^+ + Cl^-)$	40 mL	20 mL	10 mL	5 mL
$V_2(S_2O_3^{2-})$	10 mL	10 mL	10 mL	10 mL
$V_3(H_2O)$	0 mL	20 mL	30 mL	35 mL
$[H_3O^+] \text{ mol/L}$	$8 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$
$[S_2O_3^{2-}] \text{ mol/L}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$
$t(s)$	80	100	110	130

b- كيفية تطور زمن ظهور الكبريت : نلاحظ أن زمن ظهور الكبريت يزداد .

c- العامل الحركي : في المزيج أين تركيز شوارد H_3O^+ كبير أين زمن ظهور الكبريت كبير أم في الأمزجة أين تركيز تركيز شوارد H_3O^+ ثابت يكون زمن ظهور الكبريت ضعيف . العامل الحركي إذن هو تركيز المتفاعل .

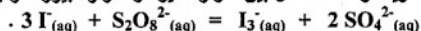
التمرين - 40

نحقق المحاليل التالية :

التركيز	الصيغة	محلول الـ ...
0,20 mol/L	$K^+(aq) + I^-(aq)$	يود البوتاسيوم
0,10 mol/L	$2K^+(aq) + S_2O_8^{2-}(aq)$	بيروكسوديوكبريتات البوتاسيوم
$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$	$Fe^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$	كبريتات الحديد الثنائي II
$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$	$Cu^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$	كبريتات النحاس II
$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$	$2 K^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$	كبريتات البوتاسيوم

1- نريد تحقيق 1 L من المحلول 1 . لدينا ميزان حساس و بيشر سعته 1 L . اشرح بواسطة مخطط مراحل التحضير .

2- نريد دراسة التفاعل بين شوارد اليود و شوارد بيروكسوديوكبريتات . معادلة التفاعل :



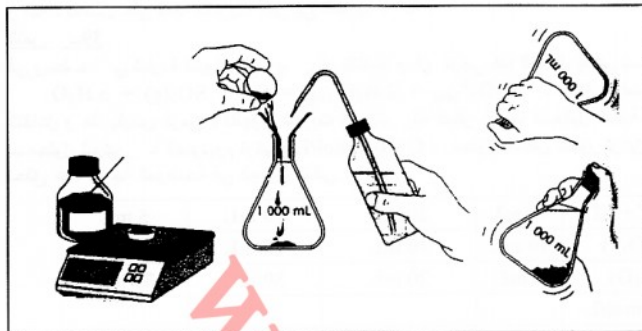
نكتشف عن وجود تفاعل لأن الشوارد $I_3^-(aq)$ تعطي اللون الأسمر للمحلول .

a- ما هي الثنائيتين Ox/Red الداخلتين في التفاعل ؟ b- ما هو الفرد المتأكسد ؟ ما هو الفرد المرجع ؟

3- في البيشر 1 نمزج : - 20 mL من المحلول 1 ، - 10 mL من المحلول 2

a- اعط جدول تقدم التفاعل . b- استنتج التقدم الأعظمي .

1- في 1 L من محلول $(K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)})$ يوجد 0,2 mol و منه : $m_{KI} = n_{KI} \cdot M_{KI} = 0,2 \cdot 166 = 33,2 \text{ g}$
 الطريقة التجريبية لتحقيق المحلول :



2- a- الشائيتان Ox/Red الداخلة في التفاعل هي : $I_3(aq) / I^-_{(aq)}$ و $S_2O_8^{2-}(aq) / SO_4^{2-}(aq)$
 . الفرد الذي أرجع هو : $S_2O_8^{2-}(aq)$. I^-

تلاحظ أن اللون الاسمر يظهر ببطء في المحلولين . فيما تساعد هذه التجربة من تحديد النتائج للسؤالين 1 و 2 ؟

الحل - 41

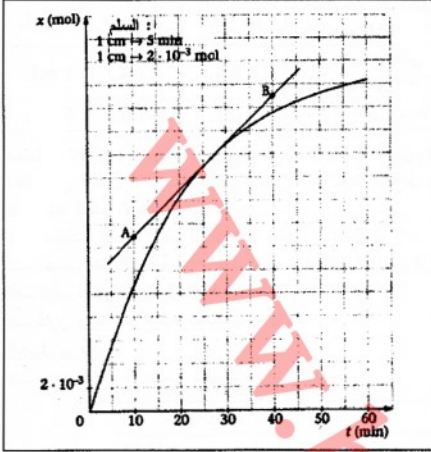
أ - سرعة التفاعل في البيشر رقم 3 أكبر مما هي في البيشر رقم 2 .

ب - في البيشر رقم 3 أضفنا بضع قطرات من المحلول 3 $(\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})})$ فلاحظنا أن التفاعل يكون أسرع و منه نستنتج

أن سرعة التفاعل تتأثر بتركيز Fe^{2+} و SO_4^{2-} .

نلاحظ أنه عند كل لحظة : $x = n_{O_2}$. إذن يمكننا تشكيل الجدول للقيم التجريبية :

t (mn)	0	5	10	15	20
x (mol)	0	$6,67 \cdot 10^{-3}$	$11,2 \cdot 10^{-3}$	$15,0 \cdot 10^{-3}$	$18,3 \cdot 10^{-3}$
t (mn)	25	30	35	40	60
x (mol)	$20,8 \cdot 10^{-3}$	$22,5 \cdot 10^{-3}$	$24,6 \cdot 10^{-3}$	$25,4 \cdot 10^{-3}$	$28,4 \cdot 10^{-3}$



ـ رسم منحنى تغير التقدم بدلالة الزمن : انظر الشكل .

ـ حساب سرعة التفاعل عند اللحظة $t = 28 \text{ mn}$:

نرسم المماس للمنحنى عند هذه اللحظة ثم نحسب الميل كما يلي :

$$v_{28} = 1/V_s \cdot (dx/dt) = (x_B - x_A) / (t_B - t_A) .$$

$$v_{28} = (27,2 \cdot 10^{-3} - 15,0 \cdot 10^{-3}) / (40 - 10)$$

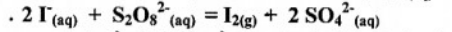
$$v_{28} = 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol (L · mn)}$$

التمرين 45

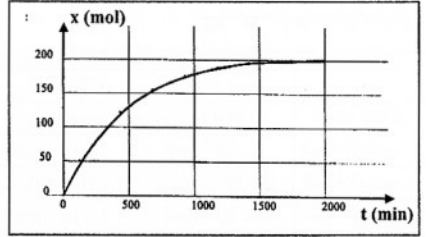
نعتبر تفاعل تشكل اليود I_2 بتفاعل الأكسدة الإرجاعية

بين الشوارد $I_{(aq)}^-$ و شوارد بيروكسوديكبريتات

$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$. معادلة التفاعل تكتب :



نحصل على المنحنى الموضح في الشكل المرفق :



1ـ سرعة التفاعل تعطى بالعلاقة التالية : حيث v تمثل سرعة التفاعل ، x تمثل تقدم التفاعل ، t الزمن و V حجم المحلول .

$$a - v = V \cdot (dx/dt) \quad b - v = 1/V \cdot (dt/dx) \quad c - v = 1/V \cdot (dx/dt) \quad d - v = V \cdot (dt/dx)$$

2ـ $v_{40mn} < v_{12mn}$ لأنه خلال التفاعل :

aـ درجة الحرارة تنقص ، bـ التركيز بشوارد اليود ، ينقص ، cـ التركيز بشوارد السلفات يزداد .

dـ التركيز بشوارد بيروكسوديكبريتات ينقص ، eـ التركيز بثلاثي اليود يزداد .

3ـ صحيح أم خطأ : من خلال ملاحظة المنحنى السابق :

aـ x يمثل كمية المادة لشوارد بيروكسوديكبريتات عند لحظة معينة ، bـ x يمثل كمية المادة لثلاثي اليود المتشكل عند

لحظة معينة ، cـ x يمثل تقدم التفاعل عند لحظة معينة ، dـ x يمثل كمية المادة لشوارد السلفات المتشكلة عند لحظة

معينة .

4ـ زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ للتفاعل المدروس هو المدة الزمنية التي من خلالها :

aـ كمية المادة لثلاثي اليود تصل إلى نصف قيمتها العظمى ، bـ تقدم التفاعل يصل إلى نصف قيمته العظمى .

cـ تركيز ثلاثي اليود يصل إلى نصف قيمته العظمى ، dـ كمية المادة لشوارد السلفات تصل إلى نصف قيمتها العظمى .

الحل - 45

1ـ سرعة التفاعل تعطى بالعلاقة التالية : cـ $v = 1/V \cdot (dx/dt)$.

2ـ $v_{40mn} < v_{12mn}$ لأنه خلال التفاعل : bـ التركيز بشوارد اليود ينقص ، cـ التركيز بشوارد السلفات يزداد .

dـ التركيز بشوارد بيروكسوديكبريتات ينقص ، eـ التركيز بثلاثي اليود يزداد .

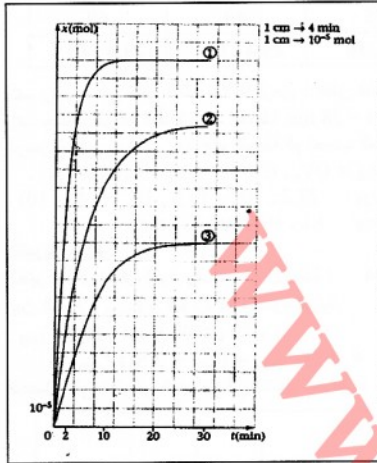
3ـ aـ خطأ ، bـ صحيح ، cـ صحيح ، dـ خطأ .

4ـ زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ للتفاعل المدروس هو المدة الزمنية التي من خلالها :

aـ صحيح ، bـ صحيح ، cـ صحيح ، dـ صحيح

التمرين - 46

ندرس حركية تفاعل بطيئ بين شوارد اليود $I^-_{(aq)}$ و الماء الأوكسجيني H_2O_2 .
تركيز ثنائي اليود المتشكل نحدده تجريبيا بطريقة مناسبة . نحقق الأمزجة الثلاث التالية :



	المزيج 1	المزيج 2	المزيج 3
حمض الكبريت $C = 1,0 \text{ mol/L}$	10 mL	10 mL	10 mL
محلول يود البوتاسيوم $C' = 0,10 \text{ mol/L}$	18 mL	10 mL	10 mL
الماء الأوكسجيني $C'' = 0,10 \text{ mol/L}$	2 mL	2 mL	1 mL
الماء المقطر H_2O	0 mL	8 mL	9 mL

- معادلة التفاعل : $2I^-_{(aq)} + H_2O_2(aq) + 2H_3O^+(aq) = I_{2(aq)} + 4H_2O$
 نعطي في الشكل الآتي لكل مزيج منحني تغير تقدم التفاعل بدلالة الزمن .
 a- حدد التقدم الأعظمي لكل مزيج .
 b- استخدم الشكل الآتي لتحديد هل انتهى التفاعل أم لا .
 c- احسب عند اللحظة $t = 10 \text{ mn}$ سرعة التفاعل في كل حالة .
 d- كيف نفسر نتيجة قيمة السرعة بالنسبة للمزيج 1 ؟
 e- قارن بين السرعة للمزيجين 2 و 3 .

الحل - 46

a- تحديد التقدم الأعظمي لكل مزيج :

معادلة التفاعل	المتفاعلات			النواتج	
	$H_2O_2(aq)$	$+ 2H_3O^+(aq)$	$+ 2I^-_{(aq)}$	$= I_{2(g)} + 4H_2O$	
الحالة الابتدائية 1	$2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$	$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	$1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	0	.
الحالة النهائية 1	$2 \cdot 10^{-4} - x_{\max}$	$1 \cdot 10^{-2} - 2x_{\max}$	$1,8 \cdot 10^{-3} - 2x_{\max}$	x_{\max}	.
الحالة الابتدائية 2	$2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$	$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	$1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	0	.
الحالة النهائية 2	$2 \cdot 10^{-4} - x_{\max}$	$1 \cdot 10^{-2} - 2x_{\max}$	$1 \cdot 10^{-3} - 2x_{\max}$	x_{\max}	.
الحالة الابتدائية 3	$1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	0	.
الحالة النهائية 3	$1 \cdot 10^{-4} - x_{\max}$	$1 \cdot 10^{-2} - 2x_{\max}$	$1 \cdot 10^{-3} - 2x_{\max}$	x_{\max}	.

- حساب التقدم الأعظمي :

- المزيج الأول : إما $x_{\max} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ $\Rightarrow 2 \cdot 10^{-4} - x_{\max} = 0$
 أو $x_{\max} = 9,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ $\Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-3} - 2x_{\max} = 0$. إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{\max} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
 - المزيج الثاني : إما $x_{\max} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ $\Rightarrow 2 \cdot 10^{-4} - x_{\max} = 0$
 أو $x_{\max} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ $\Rightarrow 1 \cdot 10^{-3} - 2x_{\max} = 0$. إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{\max} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
 - المزيج الثالث : إما $x_{\max} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ $\Rightarrow 1 \cdot 10^{-4} - x_{\max} = 0$
 أو $x_{\max} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ $\Rightarrow 1 \cdot 10^{-3} - 2x_{\max} = 0$. إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{\max} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
 b- استخدام الشكل لتحديد هل انتهى التفاعل أم لا : بالقراءة البيانية نقرأ عند نهاية دراسة التفاعل :
 - المزيج الأول : $x_{\max} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$: إذن التفاعل انتهى .
 - المزيج الثاني : $x_{\max} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$: إذن التفاعل لم ينتهي .
 - المزيج الثالث : $x_{\max} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$: إذن التفاعل انتهى .

c- حساب سرعة التفاعل في كل حالة عند اللحظة $t = 10 \text{ mn}$: نرسم المماس للمنحنى عند هذه اللحظة ثم نحسب الميل كما يلي : المزيج 1 :

$$v_{10} = 1/V_s \cdot (dx/dt) = 1/(V_s) \cdot (x_B - x_A) / (t_B - t_A)$$

$$v_{10} = 1/(3 \cdot 10^{-2}) \cdot (2,1 \cdot 10^{-4} - 1,95 \cdot 10^{-4}) / (20 - 8) = 4,16 \cdot 10^{-5} \text{ mol (L . mn)}$$

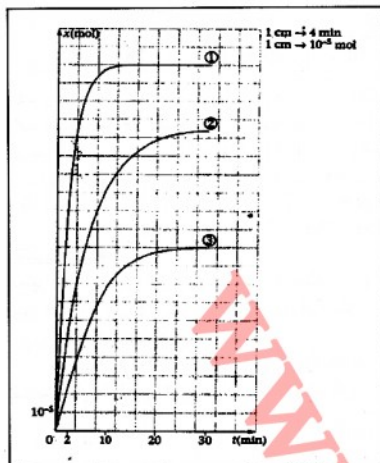
$$v_{10} = 1/V_s \cdot (dx/dt) = 1/(V_s) \cdot (x_D - x_C) / (t_D - t_C)$$

$$v_{10} = 1/(3 \cdot 10^{-2}) \cdot (1,86 \cdot 10^{-4} - 0,97 \cdot 10^{-4}) / (18 - 4) = 2,11 \cdot 10^{-4} \text{ mol (L . mn)}$$

$$v_{10} = 1/V_s \cdot (dx/dt) = 1/(V_s) \cdot (x_F - x_E) / (t_F - t_E)$$

$$v_{10} = 1/(3 \cdot 10^{-2}) \cdot (1,04 \cdot 10^{-4} - 0,51 \cdot 10^{-4}) / (16 - 4) = 1,47 \cdot 10^{-4} \text{ mol (L . mn)}$$

تدرس حركية تفاعل بطيئ بين شوارد اليود $I_{(aq)}^-$ و الماء الأوكسجيني H_2O_2 .
تركيز ثنائي اليود المتشكل نحدده تجريبيا بطريقة مناسبة. نحقق الأمزجة الثلاث التالية :



	المزيج 1	المزيج 2	المزيج 3
حمض الكبريت $C = 1,0 \text{ mol/L}$	10 mL	10 mL	10 mL
محلول يود البوتاسيوم $C' = 0,10 \text{ mol/L}$	18 mL	10 mL	10 mL
الماء الأوكسجيني $C'' = 0,10 \text{ mol/L}$	2 mL	2 mL	1 mL
الماء المقطر H_2O	0 mL	8 mL	9 mL

معادلة التفاعل : $2I_{(aq)}^- + H_2O_2(aq) + 2H_3O^+(aq) = I_{2(aq)} + 4H_2O$
نعطي في الشكل الآتي لكل مزيج منحنى تغير تقدم التفاعل بدلالة الزمن .

- حدد التقدم الأعظمي لكل مزيج .
- استخدم الشكل الآتي لتحديد هل انتهى التفاعل أم لا .
- احسب عند اللحظة $t = 10 \text{ mn}$ سرعة التفاعل في كل حالة .
- كيف نفسر نتيجة قيمة السرعة بالنسبة للمزيج 1 ؟
- قارن بين السرعة للمزيجين 2 و 3 .

أ- تحديد التقدم الأعظمي لكل مزيج :

	المفاعلات			النواتج	
معادلة التفاعل	$H_2O_2(aq)$	$+ 2H_3O^+(aq)$	$+ 2I_{(aq)}^-$	$= I_{2(g)} + 4H_2O$	
الحالة الابتدائية 1	$2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$	$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	$1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	0	.
الحالة النهائية 1	$2 \cdot 10^{-4} - x_{\max}$	$1 \cdot 10^{-2} - 2x_{\max}$	$1,8 \cdot 10^{-3} - 2x_{\max}$	x_{\max}	.
الحالة الابتدائية 2	$2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$	$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	$1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	0	.
الحالة النهائية 2	$2 \cdot 10^{-4} - x_{\max}$	$1 \cdot 10^{-2} - 2x_{\max}$	$1 \cdot 10^{-3} - 2x_{\max}$	x_{\max}	.
الحالة الابتدائية 3	$1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	0	.
الحالة النهائية 3	$1 \cdot 10^{-4} - x_{\max}$	$1 \cdot 10^{-2} - 2x_{\max}$	$1 \cdot 10^{-3} - 2x_{\max}$	x_{\max}	.

— حساب التقدم الأعظمي :

- المزيج الأول : إما $x_{\max} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ $\Rightarrow 2 \cdot 10^{-4} - x_{\max} = 0$ أو $x_{\max} = 9,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ $\Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-3} - 2x_{\max} = 0$. إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{\max} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.
- المزيج الثاني : إما $x_{\max} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ $\Rightarrow 2 \cdot 10^{-4} - x_{\max} = 0$ أو $x_{\max} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ $\Rightarrow 1 \cdot 10^{-3} - 2x_{\max} = 0$. إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{\max} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.
- المزيج الثالث : إما $x_{\max} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ $\Rightarrow 1 \cdot 10^{-4} - x_{\max} = 0$ أو $x_{\max} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ $\Rightarrow 1 \cdot 10^{-3} - 2x_{\max} = 0$. إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{\max} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.
- استخدام الشكل لتحديد هل انتهى التفاعل أم لا : بالقراءة البيانية نقرأ عند نهاية دراسة التفاعل :
 - المزيج الأول : $x_{\max} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$: إذن التفاعل انتهى .
 - المزيج الثاني : $x_{\max} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$: إذن التفاعل لم ينتهي .
 - المزيج الثالث : $x_{\max} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$: إذن التفاعل انتهى .

— حساب سرعة التفاعل في كل حالة عند اللحظة $t = 10 \text{ mn}$: نرسم المماس للمنحنى عند هذه اللحظة ثم نحسب الميل كما يلي :

المزيج 1 : $v_{10} = 1/V_s \cdot (dx/dt) = 1/(V_s) \cdot (x_B - x_A) / (t_B - t_A)$

$v_{10} = 1/(3 \cdot 10^{-2}) \cdot (2,1 \cdot 10^{-4} - 1,95 \cdot 10^{-4}) / (20 - 8) = 4,16 \cdot 10^{-5} \text{ mol (L} \cdot \text{mn)}$

المزيج 2 : $v_{10} = 1/V_s \cdot (dx/dt) = 1/(V_s) \cdot (x_D - x_C) / (t_D - t_C)$

$v_{10} = 1/(3 \cdot 10^{-2}) \cdot (1,86 \cdot 10^{-4} - 0,97 \cdot 10^{-4}) / (18 - 4) = 2,11 \cdot 10^{-4} \text{ mol (L} \cdot \text{mn)}$

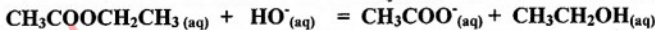
المزيج 3 : $v_{10} = 1/V_s \cdot (dx/dt) = 1/(V_s) \cdot (x_F - x_E) / (t_F - t_E)$

$v_{10} = 1/(3 \cdot 10^{-2}) \cdot (1,04 \cdot 10^{-4} - 0,51 \cdot 10^{-4}) / (16 - 4) = 1,47 \cdot 10^{-4} \text{ mol (L} \cdot \text{mn)}$

د- تفسير نتيجة قيمة السرعة بالنسبة للمزيج 1 : التفاعل ينتهي ، إذن سرعة التفاعل تكون أصغر بالنسبة للمزيجين .
ع- المقارنة بين السرعة للمزيجين 2 و 3 : نلاحظ أن $v_2 > v_3$. و هذا راجع إلى الكميات في البداية حيث :
 $(n_{H_2O_2})_2 > (n_{H_2O_2})_3$.

التمرين 47

نسكب 50 cm^3 من محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه $C = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ في بيشر . نغمس خليط قياس الناقلية في المحلول مع التحريك بانتظام . نضيف لهذا المحلول 50 cm^3 من محلول إيثانوات الإثيل تركيزه $C' = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. ثم نبدأ تسجيل الزمن بالكرونومتر . معادلة التفاعل الحادث هي :



نحصل على جدول القيم التالي :

t (mn)	0	3	6	9	12	15
G (mS)	3,20	3,06	2,95	2,86	2,77	2,70
σ (mS/m)						
x (mol)	0	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,43 \cdot 10^{-5}$

t (mn)	18	21	24	27	30
G (mS)	2,64	2,58	2,52	2,48	2,44
σ (mS/m)					
x (mol)	$2,75 \cdot 10^{-4}$	$3,06 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$

- 1- أ- احسب ثابت الخلية S/L لخلية قياس الناقلية . أعطى : $\lambda(\text{Na}^+(\text{aq})) = 5 \text{ mS} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$ ،
ب- لماذا تتناقص الناقلية النوعية مع مرور الزمن ؟
ج- اعتبر أن التفاعل تام . ما هي القيمة النهائية للناقلية النوعية ؟ د- هل انتهى التفاعل خلال مدة 30 mn ؟
هـ- يمكننا حساب تقدم التفاعل انطلاقاً من قيم الناقلية النوعية ، برر هذا التصريح .
و- ارسم المنحنى الذي يعطي التطور x مع الزمن . السلم : 1 cm تمثل 1 mn ، 2 cm تمثل $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.
ز- هل المنحنى يبرر الإجابة عن السؤال : 2- د- ؟ د- احسب سرعة التفاعل عند اللحظة t = 30 mn .

الحل 47

- 1- أ- حساب ثابت الخلية S/L لخلية قياس الناقلية : عبارة الناقلية لمحلول الصود $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$:
 $G = S/L \cdot (\lambda_{\text{Na}^+(\text{aq})} \cdot [\text{Na}^+(\text{aq})] + \lambda_{\text{HO}^-(\text{aq})} \cdot [\text{HO}^-(\text{aq})])$. عند اللحظة t = 0 لدينا : $G = 3,20 \text{ mS}$ ، إذن :
 $S/L = G / (\lambda_{\text{Na}^+(\text{aq})} \cdot [\text{Na}^+(\text{aq})] + \lambda_{\text{HO}^-(\text{aq})} \cdot [\text{HO}^-(\text{aq})])$ أين : $\text{Na}^+(\text{aq})$ و $\text{HO}^-(\text{aq})$ هي التراكيز الابتدائية للشوارد الموجودة في المحلول . حيث $[\text{Na}^+(\text{aq})] = (n_{\text{Na}^+(\text{aq})}) / V_S$.
 $[\text{Na}^+(\text{aq})] = (n_{\text{Na}^+(\text{aq})}) / V_S = (5 \cdot 10^{-2} \cdot 2 \cdot 10^{-2}) / (1 \cdot 10^{-2}) = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L} = 10 \text{ mol/m}^3$
بنفس الطريقة : $[\text{HO}^-(\text{aq})] = (n_{\text{HO}^-(\text{aq})}) / V_S = [\text{Na}^+(\text{aq})]$ حيث V_S هو حجم المحلول .
 $[\text{HO}^-(\text{aq})] = (n_{\text{Na}^+(\text{aq})}) / V_S = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L} = 10 \text{ mol/m}^3$.
إذن : $S/L = (3,2 \cdot 10^{-3}) / (5 \cdot 10^{-3} \cdot 10 + 2 \cdot 10^{-2} \cdot 10) = 1,28 \cdot 10^{-2} \text{ m}$.
ب- استنتاج قيم الناقلية النوعية عند كل لحظة : $G = \sigma \cdot S/L \Rightarrow \sigma = G / (L/S)$. و منه نكمل الجداول :

t (mn)	0	3	6	9	12	15
G (mS)	3,20	3,06	2,95	2,86	2,77	2,70
σ (mS/m)	250	239	230	226	223	211
x (mol)	0	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,43 \cdot 10^{-5}$

t (mn)	18	21	24	27	30
G (mS)	2,64	2,58	2,52	2,48	2,44
σ (mS/m)	206	201	197	194	191
x (mol)	$2,75 \cdot 10^{-4}$	$3,06 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$

2- جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) = \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{aq})$
الحالة الابتدائية	$1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ 0 0
الحالة النهائية	$1 \cdot 10^{-3} - x_{\text{max}}$ $1 \cdot 10^{-3} - x_{\text{max}}$ x_{max} x_{max}

ب- تتناقص الناقلية النوعية مع مرور الزمن لأن : خلال تقدم التفاعل ، يتناقص $n_{\text{HO}^-(\text{aq})}$ ، بينما $n_{\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})}$ يزداد .
و لدينا : $\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})} < \lambda_{\text{HO}^-(\text{aq})}$. عند اللحظة t ، عبارة الناقلية النوعية :

$$\sigma = (\lambda_{\text{Na}^+(\text{aq})} \cdot [\text{Na}^+(\text{aq})] + \lambda_{\text{HO}^-(\text{aq})} \cdot [\text{HO}^-(\text{aq})] + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})} \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})])$$

إذن الناقلية النوعية سوف تتناقص مع مرور الزمن .

ج- القيمة النهائية للناقلية النوعية : حسب جدول تقدم التفاعل ، عند نهاية التفاعل ، $x_{\text{max}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.
 $[\text{HO}^-(\text{aq})]_f = n_{\text{HO}^-(\text{aq})} / V_S = 0 \text{ mol} / \text{m}^3$.

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})]_f = (n_{\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})})_f / V_S = x_{\text{max}} / V_S = (1 \cdot 10^{-3}) / (1 \cdot 10^{-1}) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} = 10 \text{ mol/m}^3$$

إذن عند نهاية التفاعل ، الناقلية النوعية للمحلول :

$$\sigma_f = (\lambda_{\text{Na}^+(\text{aq})} \cdot [\text{Na}^+(\text{aq})] + \lambda_{\text{HO}^-(\text{aq})} \cdot [\text{HO}^-(\text{aq})] + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})} \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})])$$

$$\sigma_f = (5 \cdot 10^{-3} \cdot 10 + 0 + 4 \cdot 10^{-3} \cdot 10) = 9 \cdot 10^{-2} \text{ S/m} = 90 \text{ mS/m}$$

د- هل انتهى التفاعل خلال مدة 30 mn : عند اللحظة $t = 30 \text{ mn}$ ، $\sigma = 190 \text{ mS/m}$ ، التفاعل لم ينتهي .
هـ- حساب تقدم التفاعل انطلاقاً من قيم الناقلية النوعية : وجدنا سابقاً أن :

$$\sigma_f = (\lambda_{\text{Na}^+(\text{aq})} \cdot [\text{Na}^+(\text{aq})] + \lambda_{\text{HO}^-(\text{aq})} \cdot [\text{HO}^-(\text{aq})] + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})} \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})])$$

و حسب جدول تقدم التفاعل و القيم المعطاة :

$$\sigma_f = (\lambda_{\text{Na}^+(\text{aq})} \cdot 10 + [\lambda_{\text{HO}^-(\text{aq})} \cdot (1 \cdot 10^{-3} - x) / V_S] + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})} \cdot x / V_S)$$

بمعرفة قيمة σ_f يمكن حساب قيمة x .

ب- رسم المنحنى الذي يعطي التطور x مع الزمن : انظر الشكل .
ج- هل المنحنى يبرر الإجابة عن السؤال : 2- د- ؟ نلاحظ أن

المنحنى ، عند اللحظة $t = 30 \text{ mn}$ ، يزداد ، إذن x يزداد .
التفاعل إذن لا زال يتطور . ومنه التفاعل لم ينتهي .

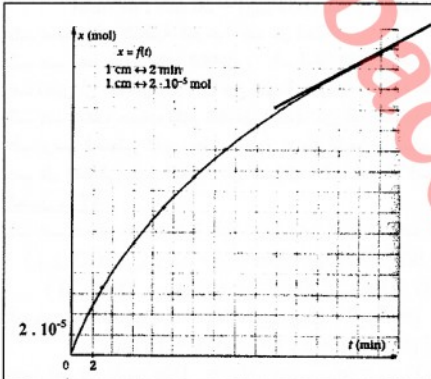
د- حساب سرعة التفاعل عند اللحظة $t = 30 \text{ mn}$:

لحساب سرعة التفاعل عند اللحظة $t = 30 \text{ mn}$ ، نرسم المماس للمنحنى عند هذه اللحظة ثم نحسب الميل كما يلي :

$$v_{10} = 1/V_S \cdot (dx/dt) = 1/(V_S) \cdot (x_B - x_A) / (t_B - t_A)$$

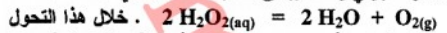
$$v_{10} = 1/(1 \cdot 10^{-1}) \cdot (3,08 \cdot 10^{-4} - 2,5 \cdot 10^{-4}) / (32 - 21)$$

$$v_{10} = 5,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol (L} \cdot \text{mn)}$$



التمرين 48 -

الماء الأوكسجيني يتفكك ببطء حسب التفاعل الذي معادلته :



الكيميائي ، الماء الأوكسجيني يرجع ويتأكسد في نفس الوقت .

1- هذا التفكك ينشط بواسطة إنزيم : الكاتالاز موجود في الدم أيضا . عندما ننظف مكان الجرح بواسطة الماء الأوكسجيني يعطي رغوة . اشرح لماذا .

2- تحقق مزيجين مختلفين في بيشرين ذات سعة 500 mL .

مزيج 1 . البيشر رقم 1	مزيج 2 . البيشر رقم 2
5 mL من محلول كلور الحديد III غير محمض $\text{C}_{\text{FeCl}_3} = 0,2 \text{ mol/L}$ 175 mL من الماء المقطر 20 mL من الماء الأوكسجيني بـ 20 حجوم	10 mL من محلول كلور الحديد III غير محمض $\text{C}_{\text{FeCl}_3} = 0,2 \text{ mol/L}$ 170 mL من الماء المقطر 20 mL من الماء الأوكسجيني بـ 20 حجوم

نبدأ قياس الزمن بالكرنومتر لحظة إضافة الماء الأوكسجيني .

1 L من الماء الأوكسجيني بـ 20 حجوم كافي لتحرير التفكك في الشروط النظامية من الحرارة و الضغط : 20 L من ثنائي الأوكسجين .

a- ما هو تركيز الماء الأوكسجيني $[H_2O_{2(aq)}]$ بـ 20 حجم .

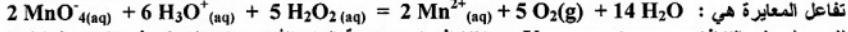
b- استنتج الكمية الابتدائية لـ H_2O_2 الموجودة في البيشرين . تعطي : $R = 8,314 \text{ SI}$

3- عند اللحظات المختلفة تأخذ عينة قدرها 10 mL من كل مزيج ونضيف لها 10 mL من ماء جليدي و 10 mL من حمض الكبريت تركيزه $C = 1 \text{ mol/L}$.

a- لماذا نضيف الماء الجليدي ؟

b- ما هو الدور الذي تلعبه الشوارد $Fe^{3+}_{(aq)}$ الموجودة في محلول كلور الحديد الثلاثي ؟

4- نعاير كل عينة بواسطة محلول برمنغنات البوتاسيوم $K^+_{(aq)} + MnO_4^-_{(aq)}$ تركيزه $C = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. معادلة



لتفاعل المعايرة هي : V_{eq} . يجب سكب حجم V_{eq} . يمكننا إذن تحديد كمية الماء الأوكسجيني المتبقي في كل وسط التفاعلي . نحصل على الجدولين التاليين :

البيشر رقم 1									
عينة رقم ..	1	2	3	4	5	6	7	8	9
t (mn)	1,20	2,75	4,24	7,05	13,32	22,27	27,38	43,35	55,00
V_{eq} (mL)	34,4	33,0	31,0	28,0	21,6	18,1	14,2	8,60	5,90
$n_{H_2O_2(aq)}$ (mol)									
x (mol)									

البيشر رقم 2									
عينة رقم ..	1	2	3	4	5	6	7	8	9
t (mn)	1,750	2,30	4,42	7,05	13,17	22,22	27,42	41,50	55,00
V_{eq} (mL)	32,5	31,0	25,4	22,0	15,0	8,20	6,00	3,50	1,80
$n_{H_2O_2(aq)}$ (mol)									
x (mol)									

a- اشرح بمخطط طريقة المعايرة . b- اعط جدول تقدم التفاعل للمعايرة .

c- بين أن كمية المادة للماء الأوكسجيني الموجودة في الوسط التفاعلي عند t عبارتها : $V_{eq} \cdot n_{H_2O_2} = 50 [MnO_4^-]$.

d- استنتج قيمة تقدم تفاعل تفكك الماء الأوكسجيني عند كل لحظة . e- اكمل جداول القيم .

g- ارسم المنحنيين الممثلين لتطور تقدم تفاعل تفكك الماء الأوكسجيني بدلالة الزمن .

السلم : 1 cm تمثل 1 mn ، 4 cm تمثل $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

b- قارن بين المنحنيين . ماذا تستخلص .

الحل - 48

1- عندما ننظف مكان الجرح بواسطة الماء الأوكسجيني يعطي رغوة : الكاتالاز ينشط التفاعل . إذن ينطلق الأوكسجين بكثافة و هذا يفسر تشكل الرغوة .

a- ما هو تركيز الماء الأوكسجيني $[H_2O_{2(aq)}]$:

معادلة التفاعل	$2 H_2O_{2(aq)} = 2 H_2O + O_{2g}$		
الحالة الابتدائية	$n H_2O_2$.	0
الحالة النهائية	$n H_2O_2 - 2 x_{max}$.	x_{max}

الحجم المولي : $PV_M = n RT \Rightarrow V_M = n RT / P$

$$V_M = (8,314 \cdot 273) / (1013 \cdot 10^2) = 22,4 \text{ L/mol}$$

1 L من الماء الأوكسجيني يحرر 20 L من غاز ثنائي الأوكسجين .

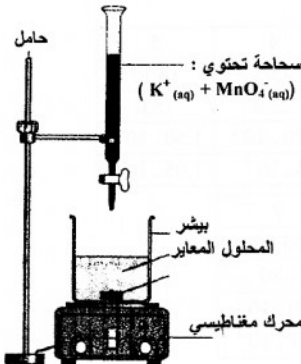
$$n_{O_2} = v_{O_2} / V_M = 0,89 \text{ mol}$$

أي : $x_{max} = 0,89 \text{ mol}$ إذن

$$n H_2O_2 - 2 x_{max} = 0$$

$$n H_2O_2 = 2 x_{max} = 2 \cdot 0,89 = 1,79 \text{ mol}$$

ومنه : $[H_2O_{2(aq)}] = 1,79 \text{ mol/L}$



- ب- استنتاج الكمية الابتدائية لـ H_2O_2 الموجودة في البشّرين :
- $$n H_2O_2 = [H_2O_2]_{(aq)} \cdot V H_2O_2 = 1,79 \cdot 2 \cdot 10^{-2} = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$
- ج- نضيف الماء الجليدي لتوقيف التفاعل . ب- الدور الذي تلعبه الشوارد $Fe^{3+}_{(aq)}$: دور الوسيط .
- د- شرح بمخطط طريقة المعايرة : انظر المخطط . ب- جدول تقدم التفاعل للمعايرة :

معادلة التفاعل	$2 MnO_4^{-(aq)} + 5 H_2O_2(aq) + 6 H_3O^+(aq) = 2 Mn^{2+}(aq) + 5 O_2(g) + 14 H_2O$				
الحالة الابتدائية	$[MnO_4^-]_i \cdot V$	$3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	0	0	0
الحالة عند التكافؤ	$[MnO_4^-]_i \cdot V_{eq} - 2 x_{eq}$	$[H_2O_2]_i \cdot V - 5 x_{eq}$	$2 x_{eq}$	$5 x_{eq}$	0

مع بين أن كمية المادة للماء الأوكسجيني الموجودة في الوسط التفاعلي عند اللحظة t عبارتاً :

$$[MnO_4^-]_i \cdot V_{eq} - 2 x_{eq} = 0 \Rightarrow x_{eq} = [MnO_4^-]_i \cdot V_{eq} / 2$$

$$[H_2O_2]_i \cdot V - 5 x_{eq} = 0 \Rightarrow x_{eq} = [H_2O_2]_i \cdot V / 5$$

$$[MnO_4^-]_i \cdot V_{eq} / 2 = [H_2O_2]_i \cdot V / 5 \Rightarrow [H_2O_2]_{aq} = (5 [MnO_4^-]_i \cdot V_{eq}) / (2V) = (5 [MnO_4^-]_i \cdot V_{eq}) / (2 \cdot 10^{-2})$$

هذه العبارة تمثل تركيز الماء الأوكسجيني عند اللحظة t ، في الوسط التفاعلي .

و علماً أننا أدخلنا في هذا الوسط 20 mL من الماء الأوكسجيني ، إذن :

$$(nH_2O_2)_t = 50 [MnO_4^-]_i \cdot V_{eq} : \text{أي} : (nH_2O_2)_t = [H_2O_2]_i \cdot V_{H_2O_2} = (5 [MnO_4^-]_i \cdot V_{eq}) / (2 \cdot 10^{-2}) \cdot 2 \cdot 10^{-1}$$

د- استنتاج قيمة تقدم تفاعل تفكك الماء الأوكسجيني عند كل لحظة : $[MnO_4^-] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$: $(nH_2O_2)_t = 50 \cdot 2 \cdot 10^{-2} \cdot V_{eq} = V_{eq}$ إذن :

$$x = [(nH_2O_2)_i - (nH_2O_2)_t] / 2 = [(3,6 \cdot 10^{-2}) - V_{eq}] / 2$$

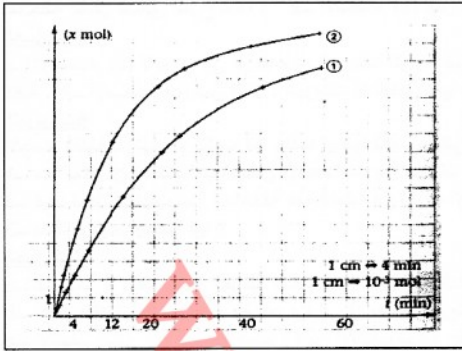
ع- مما يمكننا اكمال جداول القيم :

البشّير رقم 1					
عينة رقم ..	1	2	3	4	5
t (mn)	1,20	2,75	4,24	7,05	13,32
V_{eq} (mL)	34,4	33,0	31,0	28,0	21,6
$n_{H_2O_2(aq)}$ (mol)	$3,44 \cdot 10^{-2}$	$3,30 \cdot 10^{-2}$	$3,10 \cdot 10^{-2}$	$2,80 \cdot 10^{-2}$	$2,16 \cdot 10^{-2}$
x (mol)	$8 \cdot 10^{-4}$	$1,80 \cdot 10^{-3}$	$2,50 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$7,30 \cdot 10^{-3}$

عينة رقم ..	6	7	8	9
t (mn)	22,27	27,38	43,35	55,00
V_{eq} (mL)	18,1	14,2	8,60	5,90
$n_{H_2O_2(aq)}$ (mol)	$1,81 \cdot 10^{-2}$	$1,42 \cdot 10^{-2}$	$8,60 \cdot 10^{-3}$	$5,90 \cdot 10^{-3}$
x (mol)	$8,95 \cdot 10^{-3}$	$1,09 \cdot 10^{-2}$	$1,37 \cdot 10^{-2}$	$1,50 \cdot 10^{-2}$

البشّير رقم 2					
عينة رقم ..	1	2	3	4	5
t (mn)	1,750	2,30	4,42	7,05	13,17
V_{eq} (mL)	32,5	31,0	25,4	22,0	15,0
$n_{H_2O_2(aq)}$ (mol)	$3,25 \cdot 10^{-2}$	$3,10 \cdot 10^{-2}$	$2,54 \cdot 10^{-2}$	$2,20 \cdot 10^{-2}$	$1,50 \cdot 10^{-2}$
x (mol)	$1,75 \cdot 10^{-3}$	$2,50 \cdot 10^{-3}$	$5,30 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$

عينة رقم ..	6	7	8	9
t (mn)	22,22	27,42	41,50	55,00
V_{eq} (mL)	8,20	6,00	3,50	1,80
$n_{H_2O_2(aq)}$ (mol)	$8,20 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$3,50 \cdot 10^{-3}$	$1,30 \cdot 10^{-3}$
x (mol)	$1,39 \cdot 10^{-2}$	$1,50 \cdot 10^{-2}$	$1,62 \cdot 10^{-2}$	$1,71 \cdot 10^{-2}$



5- رسم المنحنيين الممثلين لتطور تقدم تفاعل تفكك الماء الأوكسجيني بدلالة الزمن : انظر الشكل .
السلم : 1 cm تمثل 4 mn ،
1 cm تمثل $1 \cdot 10^{-3}$ mol

ب- المقارنة بين المنحنيين : نلاحظ إذن في البيشر رقم 2 ، الذي وضعنا فيه كمية كبيرة من الوسيط ، أن التفاعل يتطور بسرعة أكبر و من جهة أخرى كذلك ، نجد أن كمية الأكسجين الناتجة فيه أكبر مما هي في البيشر رقم 1 .

الحركة على المستوى المجهرى

التصريح 1-

من بين التصريحات التالية ، حدد الصحيحة منها بـ صحيح و الخاطئة بـ خطأ .

- 1- الزيادة في درجة الحرارة خلال التفاعل بين أفراد كيميائية سببها :
 - أ- الزيادة في تواتر الإصطدامات ، ب- الزيادة في سرعة كل فرد كيميائي ،
 - ج- الزيادة في الطاقة الحركية لكل فرد كيميائي ، د- الزيادة في عدد الإصطدامات الفعالة .
- 2- في المرحلة الغازية ، إذا زاد الضغط :
 - أ- سرعة الجزيئات تزداد ، ب- تواتر الإصطدامات بين الجزيئات يزداد .
 - ج- عدد الإصطدامات الفعالة يزداد ، د- الطاقة الحركية للجزيئات تزداد .
- 3- في المحلول :
 - أ- يزداد عدد الإصطدامات إذا زاد تركيز المتفاعلات ، ب- ينقص عدد الإصطدامات الفعالة إذا زاد تركيز المتفاعلات .
 - ج- تزداد الطاقة الحركية للأفراد الكيميائية إذا زاد تركيز المتفاعلات ، د- ينقص تواتر الإصطدامات إذا نقص تركيز المتفاعلات
- 4- صحيح أم خطأ
من بين التصريحات التالية حدد الصحيحة منها :
 - أ- إذا نقصنا حجم جملة غازية في درجة حرارة ثابتة يزداد عدد الإصطدامات الفعالة
 - ب- الزيادة في درجة الحرارة لجملة غازية في حجم ثابت يؤدي إلى الزيادة في عدد الإصطدامات الفعالة .
 - ج- إذا نقصنا ضغط لجملة غازية ، في حرارة ثابتة يؤدي إلى الزيادة في عدد الإصطدامات الفعالة
 - د- الوسيط يزيد في عدد الإصطدامات الفعالة .

الحل 1-

- 1- أ- صحيح ، ب- صحيح ، ج- صحيح ، د- خطأ .
- 2- أ- خطأ ، ب- صحيح ، ج- صحيح ، د- خطأ .
- 3- أ- صحيح ، ب- خطأ ، ج- خطأ ، د- صحيح .
- 4- أ- صحيح ، ب- صحيح ، ج- خطأ ، د- صحيح .

التصريح 5-

يكون الإصطدام فعال إذا : أ- الأفراد الكيميائية تصطدم بطاقة حركية كافية

ب- الأفراد الكيميائية تكون في حالة توجه مناسب للتفاعل . نعتبر التفاعل التالي : $\text{NO}_{2(g)} + \text{F}_{2(g)} = \text{FNO}_{2(g)} + \text{F}_{(g)}$ من الناحية الميكروسكوبية :

(a) الإصطدام ليس فعال	
(b) الإصطدام فعال	
(c) الإصطدام ليس فعال	

بملاحظة الشكل السابق اشرح لماذا : a- الإصطدام (a) ليس فعال ، b- الإصطدام (c) ليس فعال

الحل - 5

a- الإصطدام (a) لا يؤدي إلى أي تفاعل : الجزيئات تتراوح فيما بينها دون أن تتفاعل لأن طاقتها الحركية (إن سرعتها) غير كافية . b- الإصطدام (c) ليس فعالا : الجزيئات لا تتفاعل لأنها لا تملك التوجه المناسب .

التمرين - 6

- الاجسام القابلة للإلتهاب لا تلتهب آتيا عندما نجعلها تلامس ثنائي الأوكسجين الهواء .
- 1- ماذا يمكن أن نستنتج فيما يخص الإصطدامات بين جزيئات هذه الأجسام و جزيئات ثنائي الأوكسجين الهواء ؟
 - 2- كيف نجعل الإلتهاب يبدأ ؟ ماعلاقة هذه العملية مع نظرية الإصطدامات ؟
 - 3- لماذا الإلتهاب يستمر آتيا ؟

الحل - 6

- a- الجزيئات لا تملك الطاقة الحركية الكافية حتى تكون الإصطدامات فعالة .
- b- نجعل الإلتهاب يبدأ برفع درجة الحرارة إلى أن تصبح الجزيئات تملك طاقة حركية كافية لكي تصبح الإصطدامات فعالة
- c- الإلتهاب يستمر لأن الحرارة المتحررة من الإلتهاب تحافظ على درجة حرارة كافية لكي تصبح الإصطدامات فعالة .

التمرين - 7

القفل المباشر للشعلة ليس دائما ضروري لبدأ الإلتهاب حيث المازوت gaz-oil يلتهب آتيا عند الدرجة 200°C في غياب الشعلة أو الشرارة . و هذا ما يحدث في محركات Diesel أين المزيج (الهواء + الوقود) يسخن بالتكثيف . أخذا بعين الاعتبار العوامل الثلاثة الفيزيائية المميزة للحالة الغازية ، اشرح هذه الظاهرة .

الحل - 7

- الزيادة في الضغط ينتج الزيادة في درجة الحرارة .
- الطاقة الحركية للجزيئات تكون إذن كافية لكي تصبح الإصطدامات فعالة .
- الحرارة الناتجة عن الإلتهاب تكفي للحفاظ على درجة الحرارة الكافية .

تمارين نماذج للبكالوريا وضعية الاماجية

BAC

التمرين 1

نقترح دراسة حركية التفاعل **dismutation** لشاردة ثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}(aq)$ في وسط حمضي عند درجة حرارتين مختلفتين .
معادلة التفاعل هي : $S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow S(s) + SO_3^{2-}(aq)$
قياس التركيز المولي لشوارد ثيوكبريتات عند الدرجتين الحرارتين $\theta_1 = 20^\circ C$ و $\theta_2 = 60^\circ C$ عند أزمنة مختلفة يعطي الجدول التالي :

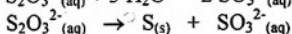
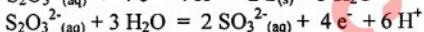
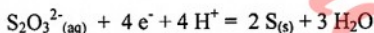
t(min)	0	2	4	6	10	16	20	25
$[S_2O_3^{2-}] \text{ mmol/L } (\theta_1)$	58	52	47	42	35	26	22	18
$[S_2O_3^{2-}] \text{ mmol/L } (\theta_2)$	58	50	41	35	27	17	12	8

- 1- اكتب معادلة التفاعل المدروس باستخدام الثنائيات Ox/Red التالية : $SO_3^{2-}(aq) / S(s)$ و $S_2O_3^{2-}(aq) / S(s)$
- 2- لماذا هذا التفاعل هو تفاعل **dismutation** ؟ كيف ندعو التفاعل العكسي ؟
- 3- على نفس الشكل ، ارمس المنحنيات الممثلة لتطورات التركيز المولي لشوارد ثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}(aq)$ بدلالة الزمن و من أجل كل درجة الحرارة .
- 4 - هل تفاعل **dismutation** لشوارد ثيوكبريتات هو تحول بطيء أم سريع ؟ برر إجابتك .
b- ماذا نستنتج من الدراسة عند درجة حرارتين مختلفتين ؟

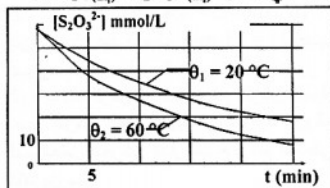
الحل 1

1- كتابة معادلة التفاعل المدروس :

— كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية



- 2- هذا التفاعل هو تفاعل **dismutation** : لأن شاردة ثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}(aq)$ تتحول إلى مرجعها المرافق و هو $S(s)$ في الثنائية $S_2O_3^{2-}(aq) / S(s)$. كما يمكن أن تتحول إلى مؤكسدها المرافق و هو $SO_3^{2-}(aq)$ في الثنائية $SO_3^{2-}(aq) / S_2O_3^{2-}(aq)$. ندعو التفاعل العكسي : تفاعل **mediamutation** .
- 3- رسم المنحنيات الممثلة لتطورات تركيز شوارد ثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}(aq)$ بدلالة الزمن و من أجل كل درجة الحرارة : انظر الشكل .
- 4 - هل تفاعل **dismutation** لشوارد ثيوكبريتات هو تحول بطيء لأنه يمكننا تحديد مختلف مراحل تقدم التفاعل بدلالة الزمن .
- b- نستنتج من الدراسة عند درجة حرارتين مختلفتين أن التفاعل تكون أسرع في الدرجة $60^\circ C$ أي أن درجة الحرارة هو عامل حركي يزيد من سرعة التفاعل .



التمرين 2

نعتبر الثنائيات التالية : $I_3^-(aq) / I^-(aq)$ و $SO_4^{2-}(aq) / S_2O_8^{2-}(aq)$.

- 1 - اكتب المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها في وسط حمضي .
b- استنتج المعادلة الإجمالية للتفاعل أكسدة شاردة ثلاثي اليود $I_3^-(aq)$ بشاردة بيروكسوديكرات $S_2O_8^{2-}(aq)$:
$$S_2O_8^{2-}(aq) + 3I^-(aq) = 2SO_4^{2-}(aq) + I_3^-(aq)$$
- 2- ننتقل من المزيج التفاعلي التالي :

— 250,0 mL من محلول يود البوتاسيوم $I^-(aq) + K^+(aq)$ تركيزه المولي الابتدائي $[I^-(aq)]_i = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$.

— 250,0 mL من محلول بيروكسوديكرات البوتاسيوم $S_2O_8^{2-}(aq) + 2K^+(aq)$ تركيزه المولي الابتدائي

$[S_2O_8^{2-}(aq)]_i = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

a- احسب كمية المادة للمتفاعلات الابتدائية . هل يوجد متفاعل محد ؟ برر إجابتك بحساب دقيق .

ب- استنتج التركيز بشوارد ثلاثي اليود عند نهاية التفاعل .
 3- من أجل المزيج التفاعلي المعطى ، نقيس التركيز المولي بشوارد ثلاثي اليود $I_3^-(aq)$ بدلالة الزمن . نحصل على جدول القياسات التالية :

t (min)	0,0	1,0	3,0	6,0	9,0	12,0	15,0	18,0	21,0
$[I_3^-(aq)]$ mmol/L	0,0	5,0	12,0	20,0	27,0	33,0	37,0	41,0	44,0

- أ- ارسم المنحنى (1) الممثل لتطور التركيز بشوارد ثلاثي اليود بدلالة الزمن . ماذا تستنتج من التطور الزمني لهذا التحول ؟
 ب- هل انتهى التفاعل عند اللحظة $t = 21 \text{ min}$.
 ج- ارسم كيفيا مظهر المنحنى (2) الممثل لتطور التركيز المولي بشوارد ثلاثي اليود بدلالة الزمن إذا قمنا برفع التركيز المولي الابتدائي لشوارد اليود بدون تغيير التركيز المولي الابتدائي لشوارد بيروكسوديكريرات .
 د- ما هو العامل الحركي الذي يسمح برسم مظهر هذا المنحنى الثاني .

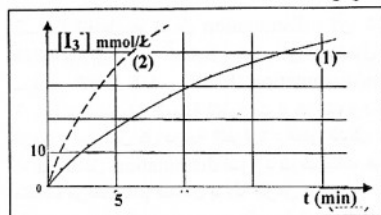
الحل - 2

- أ- كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية :
 $S_2O_8^{2-}(aq) + 2e^- = 2SO_4^{2-}(aq)$
 $3I_3^-(aq) = I_3^-(aq) + 2e^-$
 ب- استنتاج المعادلة الإجمالية للتفاعل :
 $S_2O_8^{2-}(aq) + 3I_3^-(aq) = 2SO_4^{2-}(aq) + I_3^-(aq)$
 ج- حساب كمية المادة للمفاعلات الابتدائية :
 $n(S_2O_8^{2-}(aq))_0 = [S_2O_8^{2-}]_i \cdot V(S_2O_8^{2-}(aq)) = 5,0 \cdot 10^{-2} \cdot 250 \cdot 10^{-3} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
 $n(I_3^-(aq))_0 = [I_3^-(aq)]_i \cdot V(I_3^-(aq)) = 2,0 \cdot 10^{-2} \cdot 250 \cdot 10^{-3} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
 هل يوجد متفاعل محدد : نشكل جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$3I_3^-(aq)$	$+ S_2O_8^{2-}(aq)$	$= I_3^-(aq) + 2SO_4^{2-}(aq)$
الحالة الابتدائية	$5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	$1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	0
الحالة الانتقالية	$5,0 \cdot 10^{-2} - 3x$	$1,3 \cdot 10^{-2} - x$	x

- أ- استنتاج القيمة الأعظمية للتقدم : إما $5,0 \cdot 10^{-2} - 3x = 0 \Rightarrow x = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ أو $1,3 \cdot 10^{-2} - x = 0 \Rightarrow x = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
 إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{\max} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$. ومنه نستنتج أن بيروكسوديكريرات البوتاسيوم هو المتفاعل المحدد .
 ب- استنتاج التركيز بشوارد ثلاثي اليود عند نهاية التفاعل :
 $[I_3^-(aq)]_{\infty} = n(I_3^-)_{\infty} / V_{\text{total}} = 3 x_{\max} / V_{\text{total}} = 3 (1,3 \cdot 10^{-2}) / (0,5000) = 7,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

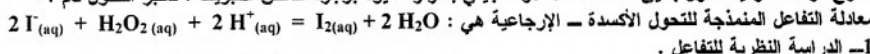
3- أ- رسم المنحنى الممثل لتطور التركيز المولي بشوارد ثلاثي اليود بدلالة الزمن :



- ب- نستنتج من التطور الزمني لهذا التحول أنه تحول بطيء لأنه يمكننا تحديد مختلف مراحل تقدم التفاعل بدلالة الزمن .
 ب- $[I_3^-(aq)]_{\infty} = 7,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} > 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.
 إذن التفاعل عند اللحظة $t = 21 \text{ min}$ لم ينتهي .
 ج- رسم كيفيا مظهر المنحنى الممثل لتطور التركيز المولي بشوارد ثلاثي اليود بدلالة الزمن إذا قمنا برفع التركيز المولي الابتدائي لشوارد اليود بدون تغيير التركيز المولي الابتدائي لشوارد بيروكسوديكريرات :
 د- العامل الحركي الذي يسمح برسم المنحنى (2) هو تركيز المتفاعلات .

التمرين - 3

نفترض دراسة حركية تحول بطيء لتفكك الماء الأوكسجيني بشوارد اليود بوجود حمض الكبريت ، نعتبر التحول تام .



1- الدراسة النظرية للتفاعل .

أ- اعط تعريف المؤكسد والمرجع .

ب- حدد الثنائيين Ox/Red للتفاعل السابق ثم اكتب المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها .

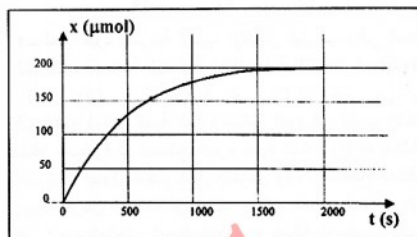
2- متابعة التفاعل

عند اللحظة $t = 0 \text{ s}$ نمزج 20,0 mL من محلول يود البوتاسيوم $I_3^-(aq) + I_2(aq)$ تركيزه المولي 0,10 mol/L محض

بحمض الكبريت بالزيادة و 8,0 mL من الماء و 2,0 mL من الماء الأوكسجيني تركيزه 0,10 mol/L .

الجدول التالي يعطي تطور التركيز المولي لثنائي اليود المتشكل بدلالة الزمن :

t (s)	0	126	434	682	930	1178	1420	∞
$[I_{2(aq)}]$ mmol/L	0,00	1,74	4,06	5,16	5,84	6,26	6,53	$[I_{(aq)}]_{\infty}$



- احسب كميات المادة الابتدائية للمفاعلات .
 بـ شكل جدول تقدم التفاعل . مع هل المزيج استوكيومري ؟
 دـ اكتب العلاقة بين التركيز المولي $[I_{2(aq)}]$ و التقدم x للتحويل .
 عـ حدد التقدم الأعظمي x_{max} للتفاعل . استنتج القيمة النظرية لتركيز ثنائي اليود المتشكل عند إنتهاء التحول .
 3ـ استغلال النتائج
 المنحنى المرفق يمثل تغيرات التقدم x للتحويل بدلالة الزمن .
 هـ اعط تركيز مزيج التفاعل عند $t = 300$ s .
 بـ كيف تتغير سرعة التفاعل ؟ برر إجابتك . ما هو العامل الحركي المسؤول عن هذا التغير .

الحل — 3

- أـ تعريف المؤكسد و المراجع : المؤكسد هو الفرد الكيميائي الذي يكتسب بسهولة إلكترونات و يتحول إلى مرجع المرافق .
 المراجع هو الفرد الكيميائي الذي يفقد بسهولة إلكترونات و يتحول إلى مؤكسده المرافق .
 بـ تحديد الشائيتين Ox/Red للتفاعل السابق و كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها :

المعادلة النصفية	المراجع	المؤكسد	Ox/red الثنائية
$H_2O_2(aq) + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	H_2O	$H_2O_2(aq)$	$H_2O_2(aq) / H_2O$
$I_2(aq) + 2e^- = 2I_{(aq)}$	$I_{(aq)}$	$I_2(aq)$	$I_2(aq) / I_{(aq)}$

- 2ـ حساب كميات المادة الابتدائية للمفاعلات :

$$n(H_2O_2(aq))_0 = [H_2O_2(aq)]_i \cdot V(H_2O_2(aq)) = 0,10 \cdot 2,0 \cdot 10^{-3} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(I_{(aq)})_0 = [I_{(aq)}]_i \cdot V(I_{(aq)}) = 0,10 \cdot 20,0 \cdot 10^{-3} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

- بـ تشكيل جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$2I_{(aq)}$	+	$H_2O_2(aq)$	+	$2H_3O^+(aq)$	=	$I_2(g) + 4H_2O$
الحالة الابتدائية	$2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$		$2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$		زيادة	0	زيادة
الحالة الإنتقالية	$2,0 \cdot 10^{-3} - 2x$		$2,0 \cdot 10^{-4} - x$		زيادة	x	زيادة

- عـ هل المزيج استوكيومري ؟ حسب معادلة التفاعل ، يكون المزيج استوكيومري إذا كان : $n(I_{(aq)})/2 = n(H_2O_2(aq))_0$.
 ولكن عندنا : $n(I_{(aq)})/10 = n(H_2O_2(aq))_0$. إذن المتفاعلات لا تحقق الشروط الستوكيومترية .
 دـ كتابة العلاقة بين التركيز المولي $[I_{2(aq)}]$ و التقدم x للتحويل : $[I_{2(aq)}] = x/V_T$. حيث : $V_T = 20 + 8 + 2 = 30 \text{ mL}$.
 عـ تحديد التقدم الأعظمي و المتفاعل المحد : إما $2,0 \cdot 10^{-3} - 2x = 0 \Rightarrow x = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.
 أو $2,0 \cdot 10^{-4} - x = 0 \Rightarrow x = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.
 إذن المتفاعل المحد هو : الماء الأوكسيجيني H_2O_2 .
 — استنتاج القيمة النظرية لتركيز ثنائي اليود المتشكل عند إنتهاء التحول :
 $[I_2(aq)] = x_{max}/V_T = (2,0 \cdot 10^{-4})/(30) = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.
 3ـ اعطاء تركيز مزيج التفاعل عند $t = 300$ s :
 أـ إعطاء تركيز مزيج التفاعل عند $t = 300$ s :
 $x_{300} = 9 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.
 $n(I_{(aq)})_{300} = 2,0 \cdot 10^{-3} - 2x_{300} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ، $n(H_2O_2(aq))_{300} = 2,0 \cdot 10^{-4} - x_{300} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.
 بـ كيفية تغير سرعة التفاعل : نلاحظ تناقص في تغير التقدم و منه ينتج تناقص في تغير سرعة التفاعل .
 العامل الحركي المسؤول عن هذا التغير هو تركيز المتفاعلات .

تمرين — 4

- غاز يود الهيدروجين يتفكك حسب المعادلة التالية :
 $2HI(g) \rightarrow I_{2(g)} + H_{2(g)} \quad (1)$
 لتحقيق المتابعة الزمنية لهذا التحول نتبع الطريقة التالية : في حاوية درجة الحرارة فيها $380^\circ C$ نضع عند اللحظة $t = 0$ أنابيب إختبار تحتوي على نفس كمية المادة الابتدائية من يود الهيدروجين : $n(HI(g)) = 8,0 \text{ mmol}$.
 — عند اللحظة t نأخذ إحدى الأنابيب ، نبرده بسرعة ثم نفتحه . ثنائي اليود المتشكل عند هذه اللحظة t نشكل به محلول و نعايره بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم $2Na^+_{(aq)} + S_2O_3^{2-}_{(aq)}$ تركيزه : $C = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$.

الحجوم المكافئة V_E المقاسة عند الحظاظ الزمنية t هي :

t (min)	0	70	100	150	200	300	450
V_E (mL)	0	8	11	15	18	22	24

1- لماذا نبرد بسرعة أنبوب الاختبار قبل البدء في المعايرة ؟

2- اكتب المعادلة النصفية الإلكترونية لثنائيات Ox/Red الداخلة في تفاعل المعايرة :



3- نضع $n(I_2)$ كمية المادة لثنائي اليود في أنبوب الاختبار عند اللحظة t . شكل جدول وصف تطور الجملة الكيميائية خلال تكافؤ المعايرة ثم استنتج عبارة كمية المادة $n(I_2)$ بدلالة C و V_E .

4- شكل جدول التقدم خلال التفاعل (1) . استنتج العلاقة بين التقدم x عند اللحظة t و $n(I_2)$. حدد قيمة التقدم الأعظمي x_{max} بفرض أن التفاعل 1 تام . 5- احسب قيمة x عند مختلف الأزمنة t .

6- ارسم المنحنى الممثل لتطور x بدلالة الزمن . 7- حدد زمن نصف التفاعل بعد تعريفه .

الحل - 4

1- نبرد بسرعة أنبوب الاختبار قبل البدء في المعايرة : لتوقيف التفاعل .

2- كتابة المعادلة النصفية الإلكترونية لثنائيات Ox/Red الداخلة في تفاعل المعايرة :



3- جدول تطور تفاعل المعايرة :

معادلة التفاعل	$I_{2(aq)} + 2 S_2O_3^{2-(aq)} \rightarrow 2 I_{(aq)} + S_4O_6^{2-(aq)}$			
الحالة الابتدائية	$C_0 \cdot V_0 \text{ mol}$	$C \cdot V \text{ mol}$	0	0
الحالة النهائية	$C_0 \cdot V_0 - x_{eq}$	$C \cdot V - 2 x_{eq}$	$2 x_{eq}$	x_{eq}

— استنتاج عبارة كمية المادة $n(I_2)$ بدلالة C و V_E : عند التكافؤ : $C_0 \cdot V_0 - x_{eq} = 0$ و $C \cdot V - 2 x_{eq} = 0$

و منه : $x_{eq} = (C \cdot V_{eq})/2$. و حيث أن $n(I_2) = C_0 \cdot V_0 = n(I_2)$ و منه : $x_{eq} = n(I_2) = (C \cdot V_{eq})/2$

4- جدول التقدم خلال التفاعل (1) :

معادلة التفاعل	$2 HI_{(g)} = I_{2(g)} + H_{2(g)}$		
الحالة الابتدائية	8,0 mmol	0	0
الحالة الإنتقالية	$8,0 - 2 x_{max}$	x_{max}	x_{max}

عند اللحظة t : $n(I_2) = x$

— تحديد قيمة التقدم الأعظمي x_{max} بفرض أن التفاعل 1 تام : $HI_{(g)}$ هو المتفاعل المحد :

$$8,0 - 2 x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 4,0 \text{ mmol}$$

5- حساب قيمة x عند مختلف الأزمنة t : $x = n(I_2) = (C \cdot V_{eq})/2$ و $C = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$

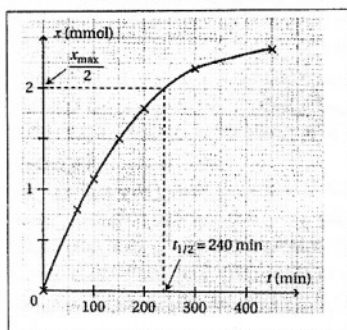
t (min)	0	70	100	150	200	300	450
V_E (mL)	0	8	11	15	18	22	24
x (mmol)	0	0,8	1,1	1,5	1,8	2,2	2,4

6- رسم المنحنى الممثل لتطور x بدلالة الزمن : انظر الشكل المرفق .

7- تحديد زمن نصف التفاعل بعد تعريفه :

عند $x = x_f / 2 = 2 \text{ mmol}$: $t = t_{1/2}$

بيانيا نحصل على : $t_{1/2} = 240 \text{ min}$



التمرين 5

في هذا التمرين ندرس تفاعل التفكك لبيروكسيد الهيدروجين في وسط مائي .

تفكك الماء الأوكسجيني الذي صيغته H_2O_2 يؤدي إلى تشكل ثنائي الأوكسجين و الماء . التفاعل يحدث عند درجة حرارة ثابتة بوجود وسيط . نفرض أن حجم

المحلول يبقى ثابتاً خلال مدة التفاعل . درجة الحرارة تساوي $\theta = 12^\circ C$.

نعتبر المحلول S من بيروكسيد الهيدروجين حجمه $V = 500 \text{ mL}$ تركيزه

$$[H_2O_2] = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

جمع ثنائي الأوكسجين المتشكل في مخبر غازي أين نفيس حجمه في ضغط ثابت . نسجل النتائج عند كل 5 min فنحصل على الجدول التالي :

t (mn)	0	5	10	15	20	25	30	35	40
V _{O2} (mL)	0	72	138	192	228	252	270	288	300
[H ₂ O ₂] mol/L									

1- اكتب المعادلة الإجمالية لتفاعل التفكك 2. - اكمل السطر الأخير في الجدول . V_M = 24 L/mol

3- ارسم منحني تركيز الماء الأوكسجيني بدلالة الزمن . 4 a - عرف سرعة التفاعل .

b- احسب سرعة التفاعل عند اللحظتين t₁ = 15 min و t₂ = 25 min .

c- كيف تتطور سرعة التفاعل مع الزمن ؟ اقترح تفسير لذلك . 5 - عرف زمن نصف التفاعل . ما قيمته في التفاعل

المدرّس ؟ 6- نعيد التجربة السابقة و نغير درجة الحرارة عند 50 °C = θ' . ارسم مظهر منحني تركيز بيروكسيد الهيدروجين على نفس الشكل السابق .

الحل - 5

1- كتابة المعادلة الإجمالية لتفاعل التفكك : 2 H₂O_{2(aq)} = 2 H₂O + O_{2(g)}

2- اكمل السطر الأخير في الجدول : V_M = 24 L/mol - جدول تقدم التفاعل ثم تحديد قيم التقدم عند كل لحظة :

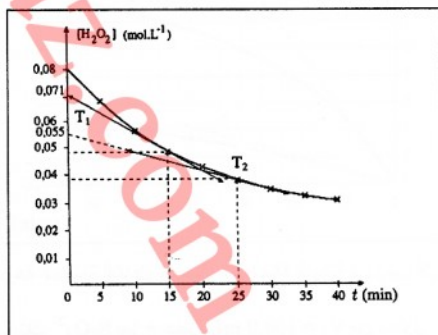
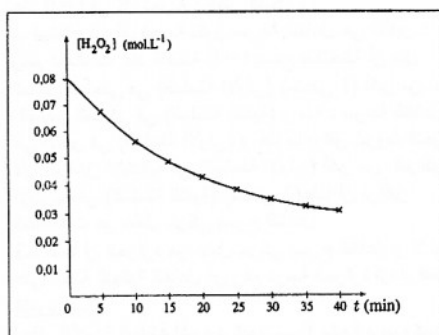
معادلة التفاعل	2 H ₂ O _{2(aq)}	=	2 H ₂ O	+	O _{2g}
الحالة الابتدائية	n ₀ mol		.		0
الحالة الإنتقالية	n ₀ - 2 x		.		x

و منه : [H₂O₂] = (n₀ - 2 x)/V = n₀/V - 2x/V = c₀ - 2x/V . و n_{O2} = x = V_{O2}/V_M . و منه نستنتج :

[H₂O₂] = c₀ - (2 V_{O2})/(V_M . V) = 0,08 - (1,67 . 10⁻⁴ . V_{O2})

t (mn)	0	5	10	15	20	25	30	35	40
V _{O2} (mL)	0	72	138	192	228	252	270	288	300
[H ₂ O ₂] mol/L	0,08	0,068	0,057	0,048	0,042	0,038	0,035	0,032	0,03

3- رسم منحني تركيز الماء الأوكسجيني بدلالة الزمن :



4 a- تعريف سرعة التفاعل : v = 1/V . dx/dt ⇒ v = - 1/2V . d[H₂O₂]/dt [H₂O₂] = c₀ . V - 2 x

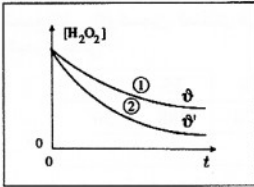
b- حساب سرعة التفاعل عند اللحظتين t₁ = 15 min و t₂ = 25 min :

$$v_{15} = - 1/2V . d[H_2O_2]/dt = - 1/(2V) . (0,048 - 0,071)/(15 - 0) = 1,5 . 10^{-3} \text{ mol/(L . min)}$$

$$v_{25} = - 1/2V . d[H_2O_2]/dt = - 1/(2V) . (0,038 - 0,055)/(25 - 0) = 6,8 . 10^{-4} \text{ mol/(L . min)}$$

c- كيفية تطور سرعة التفاعل مع الزمن : في البداية لم تتشكل بعد النواتج و منه تركيز H₂O₂ كبير و منه تكون السرعة عظيمة . بعد ذلك تبدأ تتشكل النواتج و منه تختفي المتفاعلات و منه السرعة تتباطأ و في النهاية تختفي كل المتفاعلات فتتعدم السرعة .

- 5- إعطاء تعريف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ وتحديد قيمته : عند $t = t_{1/2}$ لدينا :
 $[H_2O_2] = [H_2O_2]_{\max} / 2 = 0,04 \text{ mol/L}$ و هذا ما يوافق : $x = x_{\max} / 2$
 بالقراءة على المنحنى نجد : $t_{1/2} = 22 \text{ min}$.
- 6- رسم مظهر منحنى تركيز بيروكسيد الهيدروجين على نفس الشكل السابق :



التمرين 6

تحقق أكسدة شوارد اليود $I_{(aq)}$ بشوارد بيروكسوديكريرات $S_2O_8^{2-}(aq)$ بمزج محلول من بيروكسوديكريرات الصوديوم $(2Na^+(aq) + S_2O_8^{2-}(aq))$ ومحلول من يود اليوتاسيوم $K^+(aq) + I_{(aq)}$.
 1- علما أن الثنائيات Ox/Red الداخلة في التفاعل هي : $I_2(aq) / I_{(aq)}$ و $S_2O_8^{2-}(aq) / SO_4^{2-}(aq)$ و أن الوسط حمضي .
 اكتب المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها ثم استنتج معادلة الأكسدة الإرجاعية .

2- تحقق سلسلتين من التجارب حيث النتائج تظهر في الجدولين التاليين .
 السلسلة الأولى : التراكيز الابتدائية : $[I_{(aq)}] = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ و $[S_2O_8^{2-}] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

t(min)	0	6	10	20	30	40	50	60
x (10 ⁻³ mol)	0	0,030	0,050	0,077	0,098	0,113	0,124	0,133

السلسلة الثانية : التراكيز الابتدائية : $[I_{(aq)}] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ و $[S_2O_8^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

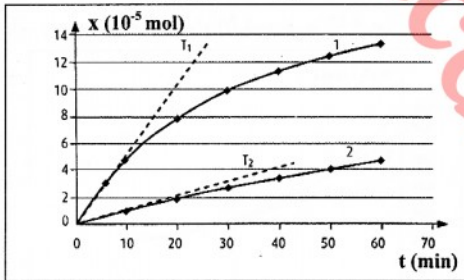
t(min)	0	10	20	30	40	50	60
x (10 ⁻⁵ mol)	0,0	1,0	2,0	2,7	3,4	4,0	4,6

ارسم المنحنيين $x = f(t)$ على نفس الشكل . ارسم المماسين للمنحنيين عند $t = 0$ في كل تجربة . استنتج في أي تجربة تكون سرعة التفاعل هي الأكبر . هل النتيجة توافق شروط التجربة ؟
 3- تحقق الآن كل التجربة عند درجة حرارة ثابتة تكون أكبر مما سبق . كيف تتطور سرعة التفاعل الابتدائي ؟

الحل - 6

1- كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية :
 $S_2O_8^{2-}(aq) + 2e^- = 2SO_4^{2-}(aq)$
 $2I_{(aq)} = I_2(aq) + 2e^-$
 $S_2O_8^{2-}(aq) + 2I_{(aq)} = 2SO_4^{2-}(aq) + I_2(aq)$

2- رسم المنحنيين $x = f(t)$ و رسم المماسين للمنحنيين



عند $t = 0$ في كل تجربة . انظر الشكل .

3- استنتاج في أي تجربة تكون سرعة التفاعل هي الأكبر :

رسم المماسات عند اللحظة $t = 0$ يسمح بملاحظة أن ميل المماس للمنحنى (1) أكبر من ميل المماس للمنحنى (2) .
 (المنحنى 1) أكبر من ميل المماس للمنحنى (2) .
 (المنحنى 2) أكبر من ميل المماس للمنحنى (1) .
 (المنحنى 1) أكبر من ميل المماس للمنحنى (2) .
 (المنحنى 2) أكبر من ميل المماس للمنحنى (1) .
 (المنحنى 1) أكبر من ميل المماس للمنحنى (2) .
 (المنحنى 2) أكبر من ميل المماس للمنحنى (1) .

3- علما أن الحرارة هو عامل حركي يسرع التفاعل و لا تؤثر على الحالة النهائية للتفاعل أي رفع درجة الحرارة تزداد فقط السرعة الحجمية للتفاعل و نصل إلى الحالة النهائية في زمن أقل

التمرين 7

تحقق الأكسدة البطيئة لشوارد اليود $I_{(aq)}$ بشوارد بيروكسوديكريرات $S_2O_8^{2-}$ بمزج حجم $V_1 = 100,0 \text{ mL}$ من محلول بيروكسيدسولفات الأونيوم $(NH_4)_2S_2O_8$ تركيزه $0,1 \text{ mol/L}$ و حجم $V_2 = 100,0 \text{ mL}$ من محلول يود اليوتاسيوم $K^+(aq) + I_{(aq)}$ تركيزه $0,2 \text{ mol/L}$.

- 1- علما أن الثنائيات Ox/Red الداخلة في التفاعل هي : $I_2(aq) / I_{(aq)}$ و $S_2O_8^{2-}(aq) / SO_4^{2-}(aq)$ و أن الوسط حمضي .
 اكتب المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها ثم استنتج معادلة الأكسدة الإرجاعية .
- 2- ما هي التراكيز الابتدائية لشوارد اليود و شوارد البيروكسوديكريرات في المزيج ؟ ما هو المتفاعل المحد ؟ ماذا تستخلص ؟
- 3- لمتابعة حركية هذا التفاعل نأخذ عينات حجمها $10,0 \text{ mL}$ من المزيج عند لحظات مختلفة . نبرد كل عينة في ماء الجليد . لماذا نقوم بعملية التبريد ؟ ما هو الفعل التجريبي الذي نستعمله للحصول على نفس النتيجة أو تحسينها ؟
- 4- نعاير ثنائي اليود المتشكل في كل عينة بواسطة محلول ثيوكبريتات الصوديوم تركيزه $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ بوجود النشاء .

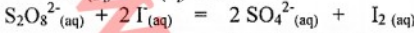
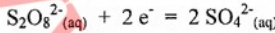
ما هو دور النشأة ؟ نتائج المعايرة مسجلة في الجدول التالي :

t(s)	0	270	480	960	1200	1500	1800	2160	2650	3250	4150	4600
V _{eq} (mL)	0	1,8	2,6	4,1	4,8	5,7	6,3	7,0	7,7	8,5	9,2	9,3
x _{eq} (μmol/L)												
n(I ₂)(μmol/L)												
x (μmol/L)												

- 5- علما أن الثنائيات Ox/Red الداخلة في التفاعل هي : $I_2(aq) / I^-(aq)$ و $S_4O_6^{2-}(aq) / S_2O_3^{2-}(aq)$. اكتب المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها ثم استنتج معادلة التفاعل .
- 6- شكل جدول تطور تفاعل المعايرة . استنتج كمية المادة لثنائي اليود المتفاعلة . اكمل الجدول السابق : x_{eq} و n(I₂) .
- 7- حدد تقدم التفاعل مستعينا بجدول وصف التفاعل ثم اكمل جدول نتائج x .
- 8- ارسم المنحنى : x = f(t) . استنتج التقدم النهائي x_f و كمية المادة لثنائي اليود الناتج في نهاية التجربة .
- 9- حدد زمن نصف التفاعل . ماذا نستخلص ؟

الحل -7

1- كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية :



2- استنتاج المعادلة الإجمالية للتفاعل :

3- التراكيز الابتدائية لشوارد اليود و شوارد البيروكسوديكبريتات في المزيج :

معادلة الإحلال تكتب : $(NH_4)_2S_2O_8(s) \rightarrow 2 NH_4^+(aq) + S_2O_8^{2-}(aq)$. و منه نستنتج : $[S_2O_8^{2-}(aq)]_0 = 0,1 \text{ mol/L}$. إذن تركيزه في المزيج : $[S_2O_8^{2-}(aq)] = [S_2O_8^{2-}(aq)]_0 \cdot V_1/V = (0,1 \cdot 100 \cdot 10^{-3}) / (200 \cdot 10^{-3}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

معادلة الإحلال تكتب : $KI(s) \rightarrow K^+(aq) + I^-(aq)$. و منه نستنتج : $[I^-(aq)]_0 = 0,2 \text{ mol/L}$. إذن تركيزه في المزيج : $[I^-(aq)] = [I^-(aq)]_0 \cdot V_2/V = (0,2 \cdot 100 \cdot 10^{-3}) / (200 \cdot 10^{-3}) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

4- التفاعل المحد : تحديد كمية المادة الابتدائية للمفاعلات الموضوعة :

$$n(S_2O_8^{2-}(aq)) = [S_2O_8^{2-}]_0 \cdot V_1 = 0,1 \cdot 100 \cdot 10^{-3} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(I^-(aq)) = [I^-(aq)]_0 \cdot V_2 = 0,2 \cdot 100 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

5- تشكيل جدول تقدم التفاعل :

الناتج	المفاعلات	التقدم
$I_2(aq) + 2 SO_4^{2-}(aq)$	$2 I^-(aq) + S_2O_8^{2-}(aq) \rightarrow$	معادلة التفاعل
0	$2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	0
x_{\max}	$1 \cdot 10^{-2} - x_{\max}$	x_{\max}
$2 x_{\max}$	$2 \cdot 10^{-2} - 2 x_{\max}$	x_{\max}

6- تحديد التفاعل المحد : إما $x_{\max} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ $\Rightarrow 2 \cdot 10^{-2} - 2 x_{\max} = 0$.

أو $x_{\max} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \Rightarrow 1 \cdot 10^{-2} - x_{\max} = 0$. إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{\max} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.

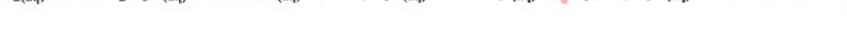
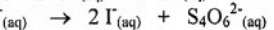
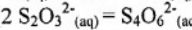
إذن لا يوجد متفاعل المحد .

7- نقوم بعملية التبريد لتوقيف التفاعل وهذا للحصول على نتائج القياس في تلك اللحظة .

8- الفعل التجريبي الذي نستعمله للحصول على نفس النتيجة أو تحسينها : يجب أن يكون زمن نصف التفاعل كبير بالكفاية أمام الزمن الأزم لتحقيق المعايرة .

9- دور النشأة هو الكاشف الملون لتحديد نهاية التفاعل .

10- كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها :



11- كتابة معادلة أكسدة $S_2O_3^{2-}(aq)$ بواسطة $I_2(aq)$:

12- جدول تطور تفاعل المعايرة :

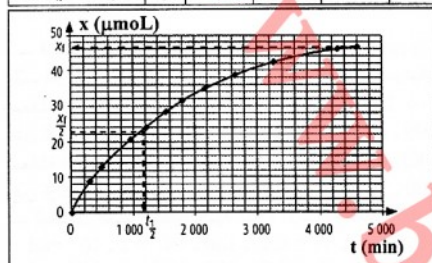
الناتج	المفاعلات	التقدم
$2 I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$	$I_2(aq) + 2 S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow$	معادلة التفاعل
0	$C_0 \cdot V_0 \text{ mol}$	0
$2 x_{eq}$	$C \cdot V - 2 x_{eq}$	x_{eq}
x_{eq}	$C_0 \cdot V_0 - x_{eq}$	x_{eq}

— استنتاج كمية المادة لثنائي اليود المتفاعلة : عند التكافؤ : $C_0 \cdot V_0 - x_{eq} = 0$ و $C \cdot V - 2 x_{eq} = 0$ و منه : $x_{eq} = (C \cdot V_{eq})/2$ و حيث أن $x_{eq} = C_0 \cdot V_0 = n(I_2)$ و منه نكمل الجدول .
7— تحديد تقدم التفاعل ثم اكمال جدول نتائج x :

النواتج	المفاعلات	التقدم
$I_2(aq) + 2 SO_4^{2-}(aq)$	$2 I_2(aq) + S_2O_8^{2-}(aq) \rightarrow$	معادلة التفاعل
0	0,01 mol	0,02 mol
0	0	0
x_f	$0,01 - x_f = 0$	$0,02 - 2 x_f = 0$
$2 x_f$		x_{max}

حيث أن $x_f = n(I_2)$ و منه نكمل الجدول . — اكمال الجدول السابق : x_{eq} و $n(I_2)$ و نتائج x :

t(s)	0	270	480	960	1200	1500	1800	2160	2650	3250	4150	4600
$V_{eq}(mL)$	0	1,8	2,6	4,1	4,8	5,7	6,3	7,0	7,7	8,5	9,2	9,3
$x_{eq}(\mu mol)$	0,0	9,0	13	21	24	29	32	35	39	43	46	47
$n(I_2)(\mu mol)$	0,0	9,0	13	21	24	29	32	35	39	43	46	47
x (μmol)	0,0	9,0	13	21	24	29	32	35	39	43	46	47



8— رسم المنحنى : $x = f(t)$:

— استنتاج التقدم النهائي x_f و كمية المادة لثنائي اليود الناتج في نهاية التجربة : $x_f = 47 \mu mol \Rightarrow n(I_2) = 47 \mu mol$.

9— تحديد زمن نصف التفاعل : عند $t = t_{1/2}$:

$x = x_f / 2 = 23,5 \mu mol$. بياننا نحصل على :

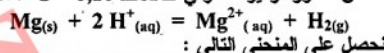
$t_{1/2} = 1190 s$.

هذا ما يفسر متابعة حركية التفاعل بالمعايرة المتتالية لعينات منه لأن زمن نصف التفاعل كبير بالكفاية التي تسمح بذلك .

التمرين 8—

نتابع التقدم الزمني لتفاعل حمض الكلور مع المغنيزيوم بطريقة قياس الضغط (Pressiométrie) .

عند اللحظة $t = 0$ نسقط 1,0 g من المغنيزيوم الصلب في 30 mL من حمض الكلور تركيزه المولي $C = 0,10 mol/L$. معادلة التفاعل :



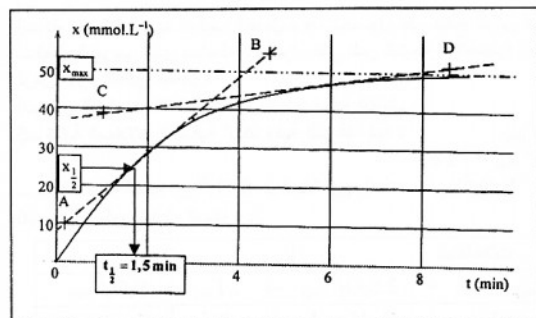
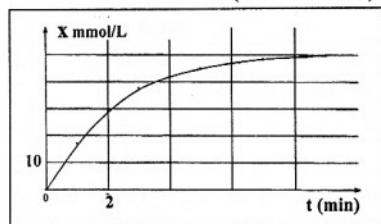
نحصل على المنحنى التالي :

1— حدد مع الشرح قيم السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظتين

$t_1 = 2 min$ و $t_2 = 6 min$.

2— إلى أي قيمة يؤول إليها التقدم الأعظمي في هذا التطور ؟

3— استنتج زمن نصف التفاعل . مع الشرح .



الحل 8—

1— تحديد مع الشرح قيم السرعة الحجمية للتفاعل

عند اللحظتين $t_1 = 2 min$ و $t_2 = 6 min$:

$$v(t = 2 mn) = 1/V \cdot d\{x(t)\}/dt = d\{x(t)/V\}/dt = d[x]/dt$$

يمكن تحديد بيانيا قيمة السرعة الحجمية عند اللحظة t

و تساوي إلى معامل توجيه المماس للمنحنى عند هذه اللحظة . لتحديد هذه القيمة عند اللحظة $t_1 = 2 min$

نرسم المماس للمنحنى $x = f(t)$ عند اللحظة

$t = 2 mn$ ثم نختر نقطتين كما في الشكل :

$$v(t = 2 mn) = (55 - 10)/(4,6 - 0,2) = 2 \cdot 10^{-4} mol/(L \cdot s)$$

$$v(t = 6 mn) = (52 - 38)/(8,4 - 1) = 3 \cdot 10^{-5} mol/(L \cdot s)$$

2- حساب كمية المادة للمفاعلات الموضوعة : $n(H^+) = [H^+] \cdot V = 1,0 \cdot 10^{-1} \cdot 30 \cdot 10^{-3} = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 $n(Mg) = m/M = 1,0/24 = 4,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

— جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$Mg(s)$	$+ 2 H^+(aq)$	$= Mg^{2+}(aq) + H_2(g)$
الحالة الابتدائية	$4,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	$3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	0
الحالة الإنتقالية	$4,2 \cdot 10^{-2} - x$	$3,0 \cdot 10^{-3} - 2x$	x

— حساب التقدم الأعظمي : إما $4,2 \cdot 10^{-2} - x = 0 \Rightarrow x = 4,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

أو $3,0 \cdot 10^{-3} - 2x = 0 \Rightarrow x = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{\max} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. ومنه : الحمض هو المتفاعل المحد .

ومنه : التقدم الحجمي الأعظمي هو : $[Mg^{2+}]_{\infty} = (1,5 \cdot 10^{-3}) / (30 \cdot 10^{-3}) = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

3- استنتاج زمن نصف التفاعل : زمن نصف التفاعل هي اللحظة أين : $x = x_{\max} / 2 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$
 بالقرءاء على المنحنى نجد : $t_{1/2} = 1,5 \text{ min}$

9- التمرين

ندرس تفاعل أكسدة و حمض الأوكزاليك $C_2H_2O_4(aq)$ (محلول شفاف) بشوارد البرمنغنات MnO_4^- في وسط حمضي (محلول لونه بنفسي) متابعة التفاعل حققت بطريق مناسبة .

I- تحضير محلول برمنغنات البوتاسيوم

لدينا المحلول الأم تركيزه : $c_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ و كل الآواني الضرورية .

— اعط البروتوكول التجريبي لتحضير 50,0 mL من محلول برمنغنات البوتاسيوم تركيزه $c_1 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

II تفاعل الأكسدة الإرجاعية

الثنائيات Ox/Red الداخلة في التفاعل هي: MnO_4^-/Mn^{2+} و $CO_2(g) / C_2H_2O_4(aq)$

ا- اكتب المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها ثم استنتج معادلة الأكسدة الإرجاعية للتفاعل .

b- نمزج $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ من محلول برمنغنات البوتاسيوم تركيزه c_1 ، محضض بـ حمض الكبريت مع $V_2 = 20,0 \text{ mL}$ من محلول حمض الأوكزاليك $C_2H_2O_4(aq)$ تركيزه $c_2 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. ما هي كمية المادة n_{01} لشاردة البرمنغنات عند اللحظة $t = 0$ ؟

c- ما هي كمية المادة n_{02} لحمض الأوكزاليك عند اللحظة $t = 0$ ؟

d- احسب التقدم الأعظمي x_{\max} . استنتج المتفاعل المحد .

e- الشوارد Mn^{2+} لا تلون وسط التفاعل . كيف يتطور لون المزيج خلال حدوث التحول .

الحل

I- تحضير محلول برمنغنات البوتاسيوم

— البروتوكول التجريبي لتحضير 50,0 mL من محلول برمنغنات البوتاسيوم تركيزه $c_1 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$:

نستخدم طريقة التمديد . خلال التمديد كمية المادة لبرمنغنات البوتاسيوم محفوظة . ومنه : $c_1 \cdot V_1 = c_0 \cdot V_0$.

المحلول	الأم	الابن
c	$c_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$	$c_1 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
V	V_0 (الواجب أخذه)	$V_1 = 20,0 \text{ mL}$ (النهائي)

ومنه : $V_0 = (c_1 \cdot V_1) / c_0 = 10,0 \text{ mL}$

II تفاعل الأكسدة الإرجاعية

ا- كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية : $MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- = Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O$ x 2

$C_2H_2O_4(aq) = 2 CO_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^-$ x 5

— استنتاج المعادلة الإجمالية : $2 MnO_4^-(aq) + 6 H^+(aq) + 5 C_2H_2O_4(aq) = 2 Mn^{2+}(aq) + 10 CO_2(g) + 8 H_2O$

b- كمية المادة n_{01} لشاردة البرمنغنات عند اللحظة $t = 0$: $n_{01} = c_1 \cdot V_1 = 4,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

c- كمية المادة n_{02} لحمض الأوكزاليك عند اللحظة $t = 0$: $n_{02} = c_2 \cdot V_2 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

d- حساب التقدم الأعظمي x_{\max} واستنتاج المتفاعل المحد :

معادلة التفاعل	$2 MnO_4^-(aq)$	$+ 5 C_2H_2O_4(aq)$	$+ \dots = \dots + \dots + \dots$
الحالة الابتدائية	$4,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$	$1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$...
الحالة النهائية	$4,00 \cdot 10^{-5} - 2 x_{\max}$	$1,00 \cdot 10^{-3} - 5 x_{\max}$...

حساب التقدم الأعظمي : إما $x_{\max} = 2,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ أو $x_{\max} = 2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.
 إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{\max} = 2,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = n(\text{MnO}_4^-)_{\text{aq}}$. ومنه : شاردة البرمنغنات هو المتفاعل المحد .
 عـ كيفية تطور لون المزيج خلال حدوث التحول : شوارد MnO_4^- تلون المزيج باللون البنفسجي ، باختلافها يختفي هذا اللون تدريجيا إلى أن يصبح المزيج شفاف .

التمرين 10

(chlorure tertibutyle) 2-chloro-2- méthylpropane يتميه حسب المعادلة التالية :



نتابع التطور الزمني لهذا التحول بطريقة قياس الناقلية Conductimétrie . في بيشر سعة 150 mL ندخل 80 mL من المزيج (ماء + acétone) و 20 mL من محلول (chlorure tertibutyle) تركيزه 0,10 mol/L .
 نوصل جهاز الناقلية بشكل مناسب و بعد القياس و اجراء الحساب نحصل على النتائج التالية :

t(s)	0	30	60	80	100	120	150	200
$\sigma(\text{S/m})$	0	0,246	0,412	0,502	0,577	0,627	0,688	0,760

- 1- شكل جدول تقدم التفاعل . 2- استنتج أن عبارة الناقلية النوعية σ بدلالة التقدم x للتفاعل هي : $\sigma = 426 x$.
- 3- شكل جدول يعطي قيمة التقدم x للتفاعل بدلالة الزمن . 4- ارسم منحني تطور التقدم x بدلالة الزمن .
- 5- حدد عبارة سرعة التفاعل . 6- حدد قيمة السرعة عند اللحظة $t = 50 \text{ s}$ مع الشرح .
- 6- احسب قيمة التقدم الأعظمي عند t_{∞} . 7- حدد قيمة زمن نصف التفاعل .

$$\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{mol} , \lambda(\text{Cl}^-) = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$$

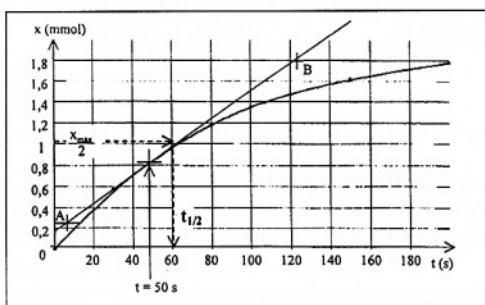
الحل 10

- 1- جدول تقدم التفاعل : حساب كمية المادة الابتدائية للمفاعلات :
 $n(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ mol}$ (زيادة) . $n(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl} = n_0 = C \cdot V = 0,10 \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

معادلة التفاعل	$(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl} + 2 \text{H}_2\text{O} = (\text{CH}_3)_3\text{C-OH} + \text{H}_3\text{O}^+_{\text{(aq)}} + \text{Cl}^-_{\text{(aq)}}$				
الحالة الابتدائية	$n_0 \text{ mol}$	زيادة	0	0	0
الحالة النهائية	$n_0 - x_{\max}$	زيادة	x_{\max}	x_{\max}	x_{\max}

- 2- استنتج أن عبارة الناقلية النوعية σ بدلالة التقدم x للتفاعل هي : $\sigma = 426 x$: من التعريف : $\sigma = \sum \lambda_i [X_i]$.
 لدينا إذن : $\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-]_{\text{(aq)}}$. و ليكن V حجم المحلول . لدينا : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-]_{\text{(aq)}} = x(t)/V$.
 ومنه : $\sigma(t) = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) \cdot x(t)/V$. ع : $\sigma(t) = 426 x$.
 3- تشكيل جدول يعطي قيمة التقدم x للتفاعل بدلالة الزمن :

t(s)	0	30	60	80	100	120	150	200
x(mmol)	0	0,577	0,967	1,18	1,35	1,47	1,62	1,78

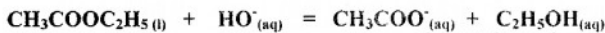


- 4- رسم منحني تطور التقدم x بدلالة الزمن : انظر الشكل .
- 5- تحديد عبارة سرعة التفاعل : سرعة التفاعل لها علاقة مع تغير تقدم التفاعل بالنسبة للزمن و منه : $v = dx/dt$.
 6- تحديد قيمة السرعة عند اللحظة $t = 50 \text{ s}$:
 $v_{50} = (dx/dt) = (x_B - x_A) / (t_B - t_A)$
 $v_{50} = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/s}$
- 7- حساب قيمة التقدم الأعظمي عند t_{∞} :
 حسب الكميات الابتدائية : $(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl}$ هو المتفاعل المحد . ومنه : $x_{\max} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.
 8- تحديد قيمة زمن نصف التفاعل : زمن نصف التفاعل هي اللحظة أين : $x = x_{\max} / 2 = 1,0 \text{ mmol}$.
 بالقرءة على المنحني نجد : $t_{1/2} = 60 \text{ s}$.

التمرين 11

ندرس حركية الإماهة في وسط أساسي لأستر E (Ethanoate d'ethyle) بطريقة قياس الناقلية conductimétrie .

من أجل ذلك نمزج بسرعة في بيشر الكمية $n_1 = 0,010 \text{ mol}$ من الصود $(\text{Na}^+_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)})$ و الكمية n_2 من الأستر E بزيادة عند 25°C . نرمز بـ V_T للحجم الكلي للمزيج. نفرض أن التحول الحادث تام :



تعطى : الناقليّة النوعية المولية الشاردية لبعض الشوارد عند 25°C :

$\lambda (\text{Na}^+)$	$\lambda (\text{CH}_3\text{COO}^-)$	$\lambda (\text{HO}^-)$
$5,0 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$	$4,1 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$	$20 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$

بإهمال الناقليّة النوعية للشوارد H_3O^+ في المحلول بسبب صغر تركيزها. نعتبر أن الحجم الكلي V_T كاف من أجل إمكانية اعتبار الناقليّة النوعية المولية الشاردية مستقلة عن تغير الحجم الكلي. نفيس ناقليّة المحلول مع مرور الزمن نحصل على النتائج التالية :

t(s)	0	30	60	90	120	150	t_{∞}
G(mS)	46,2	18,6	13,4	12,1	11,5	11,2	10,7

- 1- لماذا تتناقص الناقليّة المقاسة خلال التحول الكيميائي ؟
- 2- دراسة الناقليّة G للمزيج التفاعلي .
- 3- ماهي الأفراد الكيميائية التي تساهم لتحديد الناقليّة G ؟
- 4- اعط عبارة الناقليّة الابتدائية G_0 بدلالة k ، n_1 و V_T و الناقليات النوعية المولية الشاردية λ_i . اوجد قيمتها في الجدول .
- 5- اعط عبارة الناقليّة G عند اللحظة t بدلالة تقدم التفاعل x بالإستعانة بجدول تقدم التفاعل .
- 6- استنتج عبارة الناقليّة G_T خلال مدة زمنية طويلة . اوجد قيمتها في الجدول .
- 7- باستخدام عبارات G_0 ، G ، و G_T المذكورة، بين أن : $(G - G_0)/(G_T - G_0) = x/n_1$. استنتج عبارة تقدم التفاعل x .
- 8- دراسة سرعة التفاعل .
- 9- احسب قيم التقدم x عند اللحظات المذكورة في الجدول .
- 10- ارسم منحنى الممثل للتغيرات التقدم x بدلالة الزمن .
- 11- بالإستعانة بالمنحنى، اوصف كيفية تغيرات سرعة التفاعل مع مرور الزمن .
- 12- عرف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.
- 13- حدد بيتايا $t_{1/2}$.

الحل - 11

- 1- تتناقص الناقليّة المقاسة خلال التحول الكيميائي : خلال التفاعل تتناقص كمية شوارد $\text{HO}^-_{(aq)}$ و تزداد كمية شوارد $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}$ المشكلة . بما أن الناقليّة النوعية للشوارد $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}$ أكبر، فإنه تسبب في نقصان الناقليّة للمحلول .
- 2- دراسة الناقليّة G للمزيج التفاعلي .
- 3- الأفراد الكيميائية التي تساهم لتحديد الناقليّة G هي : Na^+ و $\text{HO}^-_{(aq)}$ و $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}$.
- 4- عبارة الناقليّة الابتدائية G_0 بدلالة k ، n_1 و V_T : $G_0 = k \cdot \sigma_0 = k \cdot (\lambda_{\text{HO}^-} [\text{HO}^-]_0 + \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+]_0)$: مع : $G_0 = k \cdot n_1/V_T (\lambda_{\text{HO}^-} + \lambda_{\text{Na}^+})$ و منه : $[\text{HO}^-]_0 = [\text{Na}^+]_0 = n_1/V_T$.
- 5- إن فقط HO^- و Na^+ تساهم لتحديد الناقليّة G . قيمتها في الجدول هي : $G_0 = 46,2 \text{ mS}$.
- 6- عبارة الناقليّة G عند اللحظة t بدلالة تقدم التفاعل x بالإستعانة بجدول تقدم التفاعل :

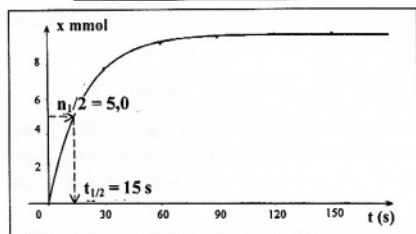
معادلة التفاعل	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(l) + \text{HO}^-_{(aq)} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(aq)}$			
الحالة الابتدائية	$n_2 \gg n_1$	n_1	0	0
الحالة النهائية	$n_2 - n_1 = n_2$	0	n_1	n_1

- 7- $G = k \cdot \sigma = k \cdot (\lambda_{\text{HO}^-} [\text{HO}^-] + \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} [\text{CH}_3\text{COO}^-])$ و منه : $[\text{HO}^-] = (n_1 - x)/V_T$ و $[\text{Na}^+] = n_1/V_T$ مع : $G = k/V_T \cdot (n_1 - x)\lambda_{\text{HO}^-} + n_1\lambda_{\text{Na}^+} + x\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$.
- 8- استنتج عبارة الناقليّة G_T خلال مدة زمنية طويلة :
- 9- $G_T = G_{\text{max}} = k \cdot \sigma_{\text{max}} = k \cdot (\lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+]_{\text{max}} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{max}})$ و منه : $G_T = k \cdot n_1/V_T (\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \lambda_{\text{Na}^+})$.
- 10- تبين أن : $(G - G_0)/(G_T - G_0) = x/n_1$ و استنتج عبارة تقدم التفاعل x :
- 11- $G - G_0 = k/V_T \cdot x \cdot (-\lambda_{\text{HO}^-} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}) = k/V_T \cdot x \cdot (-\lambda_{\text{HO}^-} - \lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \lambda_{\text{Na}^+})$ إذن : $G - G_0 = x (G_T/n_1 - G_0/n_1)$.

3- دراسة سرعة التفاعل .

a- حساب قيم التقدم x عند اللحظات المذكورة في الجدول :

t(s)	0	30	60	90	120	150	t _∞
x(mmol)	0	7,78	9,24	9,61	9,78	9,86	10,0



b- رسم منحني الممثل للتغيرات التقدم x بدلالة الزمن :

c- وصف كيفية تغيرات سرعة التفاعل مع مرور الزمن :

d- تعريف زمن نصف التفاعل t_{1/2} : زمن نصف التفاعل في اللحظة

أين : x = x_{max} / 2 = n₁/2 = 5,0 mmol .

e- تحديد بيانيا t_{1/2} : بالقراءة على المنحني نجد : t_{1/2} = 15 s .

التمرين 12-

1- حركية تصبن ميثانوات الإثيل

ندرس حركية تفاعل إمامة إستر في وسط أساسي بطريقة قياس الناقلية لمزيج من Methanoate d'ethyle و محلول هيدروكسيد الصوديوم (Na⁺_(aq) + OH⁻_(aq)) بدلالة الزمن .

البروتوكول التجريبي :

نسكب في بيشر محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه C₀ = 1,00 . 10⁻² mol/dm³ . نغمس خلية قياس الناقلية في المحلول و نقوم بالتحريك . نقيس الناقلية الابتدائية G₀ عند لحظة نعتبرها مبدأ للأزمنة t = 0 . نضيف بسرعة Methanoate d'ethyle بنفس كمية محلول الصود الإبتدائية . نقيس ناقلية المحلول المزيج بدلالة الزمن و نسجل النتائج في الجدول التالي :

t(min)	0	3	6	9	12	15	45	fin
G(mS)	?	2,16	1,97	1,84	1,75	1,68	1,20	1,05
التقدم x (mmol)	0	0,46	0,72	0,90	1,00	1,10	1,70	2,00

تعطى معادلة تفاعل المدرس هي : $\text{HCOOC}_2\text{H}_5(\text{l}) + \text{HO}^-(\text{aq}) = \text{HCOO}^-(\text{aq}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{aq})$: عند اللحظة t ، ناقلية المزيج تعطى بالعلاقة : $G = k \cdot (\lambda_{\text{HO}^-} [\text{HO}^-] + \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{HCOO}^-} [\text{HCOO}^-])$. حيث k = S/l = 0,01 m نقيس الناقلية النوعية المولية الشاردية .
تعطى : الناقلية النوعية المولية الشاردية لبعض الشوارد عند 25 °C :

λ (Na ⁺)	λ (HCOO ⁻)	λ (HO ⁻)
5,01 . 10 ⁻³ S . m ² /mol	5,46 . 10 ⁻³ S . m ² /mol	19,9 . 10 ⁻³ S . m ² /mol

ملاحظة : حجم ميثانوات الإثيل مهمل أمام الحجم V لهيدروكسيد الصوديوم . حجم المزيج يساوي إلى 200 cm³ و التركيز C₀ يساوي إلى : C₀ = 1,00 . 10⁻² mol/dm³ . محلول الصود أساسي و منه نهمل وجود شوارد H₃O⁺ أمام الشوارد الأخرى للمزيج التفاعلي . بإهمال الناقلية النوعية للشوارد H₃O⁺ في المحلول بسبب صغر تركيزها .

الجزء 1

لنكن n₀ كمية المادة الإبتدائية لشوارد الهيدروكسيد و شوارد الصوديوم و n₀ كمية المادة الإبتدائية لميثانوات الإثيل نعتبر حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم V عند اللحظة t₀ . 1- اعط تركيز الشوارد لهذا المحلول عند هذه اللحظة .

2- بين أن الناقلية G₀ يمكن أن تكتب على الشكل : (1) $G_0 = k \cdot n_0 / V \cdot (\lambda_{\text{HO}^-} + \lambda_{\text{Na}^+})$

3- احسب قيمة G₀ بالوحدة الدولية SI .

4- نرمز بـ x لتقدم التفاعل عند اللحظة t . انشئ جدول التقدم بتحديد كميات المادة بدلالة الزمن t .

الجزء 2 : ندرس ناقلية المحلول بدلالة الزمن

1- بين أن ناقلية المزيج عند اللحظة t بدلالة كميات المادة الإبتدائية و التقدم x يمكن أن تكتب :

$$G = k / V [(n_0 - x) \cdot \lambda_{\text{HO}^-} + n_0 \cdot \lambda_{\text{Na}^+} + x \cdot \lambda_{\text{HCOO}^-}] \quad (2)$$

— نريد أن نبين أن قياس الناقلية G_t يسمح بمعرفة التقدم x_t بتشكيل علاقة بسيطة بين G_t و x_t .

2- بسط العبارة (2) من أجل تبين أننا يمكن كتابة G_t على الشكل التالي : (3) $G_t = a x + b$ حيث a و b ثوابت تحتوي على الناقلات النوعية المولية الشاردية و كميات المادة الإبتدائية n₀ .

3- ما هي رتبة قيمة الثابت b ؟ ما هي إشارة الثابت a ؟ 4- ما هو مظهر التمثيل البياني G_t بدلالة x (العلاقة (3)) ؟

— العلاقة (3) سمحت بحساب قيم التقدم x المذكورة في الجدول السابق .

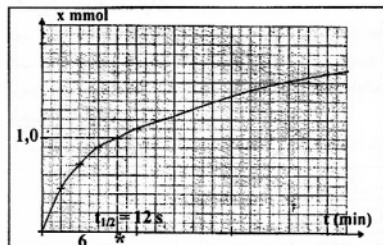
- 5- ارسم منحنى تغيرات x بدلالة الزمن . السلم : 1 cm تمثل 3 min و 1 cm تمثل 0,20 mmol .
 6- اعط تعريف السرعة الحجمية للتفاعل ثم اذكر كيف نحددها عند اللحظة t . 7- كيف تتغير سرعة التفاعل المدروس ؟
 8- عرف زمن نصف التفاعل ثم اوجد قيمته بيانيا .

الحل - 12

- 1- تركيز الشوارد لهذا المحلول عند اللحظة t_0 : الأفراد الكيميائية هي : Na^+ و HO^- (aq).
 معادلة الإتحلال تكتب : $\text{NaOH}_{(s)} \rightarrow \text{Na}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$.
 ومنه نستنتج : $[\text{Na}^+]_{(aq)0} = [\text{HO}^-]_{(aq)0} = C_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ حيث $1 \text{ dm}^3 = 1 \text{ L}$.
 2- بين أن الناقلية G_0 يمكن أن تكتب : $G_0 = k \cdot n_0/V \cdot (\lambda_{\text{HO}^-} + \lambda_{\text{Na}^+})$.
 $G_0 = k \cdot n_0/V (\lambda_{\text{HO}^-} + \lambda_{\text{Na}^+})$ ومنه : $G_0 = k \cdot \sigma_0 = k \cdot (\lambda_{\text{HO}^-} [\text{HO}^-]_0 + \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+]_0)$.
 مع : $[\text{HO}^-]_0 = [\text{Na}^+]_0 = n_0/V$. إذن فقط HO^- و Na^+ تساهم لتحديد الناقلية G .
 3- حساب قيمة G_0 بالوحدة الدولية SI : $G_0 = k \cdot (\lambda_{\text{HO}^-} [\text{HO}^-]_0 + \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+]_0) = 2,49 \text{ mS}$.
 ملاحظة : يحول التركيز من mol/L إلى mol/m^3 قبل إجراء التطبيق العددي .
 4- جدول التقدم بتحديد كميات المادة بدلالة الزمن t :

معادلة التفاعل	$\text{HCOOC}_2\text{H}_5(l)$	+	$\text{HO}^-_{(aq)}$	\rightarrow	$\text{HCOO}^-_{(aq)}$	+	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(aq)}$
الحالة الابتدائية	n_0		n_0		0		0
الحالة الإنتقالية	$n_0 - x$		$n_0 - x$		x		x

- 1- اثبات أن ناقلية المزيج عند اللحظة t بدلالة كميات المادة الابتدائية و التقدم x يمكن أن تكتب :
 $G = k/V [(n_0 - x) \cdot \lambda_{\text{HO}^-} + n_0 \cdot \lambda_{\text{Na}^+} + x \cdot \lambda_{\text{HCOO}^-}]$ (2)
 $G = k \cdot \sigma = k \cdot (\lambda_{\text{HO}^-} [\text{HO}^-] + \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{HCOO}^-} [\text{HCOO}^-])$
 ومنه : $G = k/V \cdot (n_0 - x) \lambda_{\text{HO}^-} + n_0 \lambda_{\text{Na}^+} + x \lambda_{\text{HCOO}^-}$ مع $[\text{Na}^+] = n_0/V$ و $[\text{HO}^-] = (n_0 - x)/V$.
 2- تبسيط العبارة (2) من أجل تبيان أننا يمكن كتابة G_t على الشكل التالي : $G_t = a x + b$ (3)
 بنشر العبارة (2) نحصل على : $G_t = k/V \cdot (n_0) \lambda_{\text{HO}^-} - k/V \cdot x \lambda_{\text{HO}^-} + k/V \cdot n_0 \lambda_{\text{Na}^+} + k/V \cdot x \lambda_{\text{HCOO}^-}$
 $G_t = k/V \cdot x (\lambda_{\text{HCOO}^-} - \lambda_{\text{HO}^-}) + k/V \cdot n_0 (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{HO}^-})$
 $G_t = k/V (\lambda_{\text{HCOO}^-} - \lambda_{\text{HO}^-}) \cdot x + k/V \cdot n_0 (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{HO}^-})$
 ومنه : $G_t = a x + b$ حيث : $a = k/V (\lambda_{\text{HCOO}^-} - \lambda_{\text{HO}^-})$ و $b = k/V \cdot n_0 (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{HO}^-})$.
 3- رتبة قيمة الثابت b : $G_0 = k \cdot (\lambda_{\text{HO}^-} [\text{HO}^-]_0 + \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+]_0) = 2,49 \text{ mS}$
 - إشارة الثابت a : $\lambda_{\text{HO}^-} > \lambda_{\text{HCOO}^-}$ إذن $a < 0$.



- 4- مظهر التمثيل البياني G_t بدلالة x (العلاقة (3)) :
 يكون مستقيم مائل نحو الأسفل .
 5- رسم منحنى تغيرات x بدلالة الزمن . السلم : انظر الشكل .
 6- تعريف السرعة الحجمية للتفاعل : عند حجم كلي ثابت :
 $v(t) = 1/V \cdot dx/dt \text{ (mol/(L} \cdot \text{s))}$
 dx/dt قيمة المشتقة عند نقطة من المنحنى تسمح بتحديد معامل توجيه المماس للمنحنى عند تلك النقطة . السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة t معرفة بالعلاقة التالية : $v(t) = 1/V \cdot dx(t)/dt$.
 - كيفية تحديد السرعة : يكفي إذن إجراء النسبة بين قيمة المشتقة dx/dt وحجم وسط التفاعل للحصول على قيمة هذه السرعة .
 7- كيفية تغير سرعة التفاعل المدروس : السرعة الحجمية للتفاعل لها علاقة مع تغير تقدم التفاعل بالنسبة للزمن (معامل توجيه المماس للمنحنى) dx/dt . و بما أن dx/dt يتناقص مع الزمن إذن السرعة الحجمية كذلك تتناقص مع مرور الزمن .
 8- تعريف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ثم تحديد قيمته بيانيا : زمن نصف التفاعل هي اللحظة أين : $x = x_f/2 = 2/2 = 1$.
 - تحديد $t_{1/2}$ بيانيا : بالقرءة على المنحنى نجد : $t_{1/2} = 12 \text{ min}$.

التمرين - 13

- ماء جافيل المتداول في السوق التجاري هو محلول مائي يحتوي على شوارد هيبوكلوريت ClO^- و شوارد الكلور Cl^- من بين الأفراد الأخرى . بالإضافة إلى إستخدامه في التعقيم ، ماء جافيل يستعمل كذلك في التبييض التي لها علاقة مع التأثير التأكسدي لشوارد الهيبوكلوريت على عدة ملونات . ماء جافيل يتفكك ببطء حسب التحول الكلي المنمذج بمعادلة التفاعل التالية :
 $\text{ClO}^-_{(aq)} = 2 \text{ Cl}^-_{(aq)} + \text{O}_2(g)$ (1)
 نفترض دراسة تفكك ماء جافيل .

لمتابعة تطور هذا التحول نمدد محلول تجاري S_0 من أجل الحصول على حجم $V = 250 \text{ mL}$ من محلول S_1 لماء جافيل مخفف بـ 10 مرات بالنسبة S_0 . نسكب $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ من محلول S_1 في حوجلة . عند اللحظة $t_0 = 0$ نشغل الكرونومتر ثم نضيف (دون تغيير للحجم) كمية صغيرة من كلور الكوبالت في المحلول ثم نسد الحوجلة . شاردة الكوبالت $\text{Co}^{2+}_{(aq)}$ هي وسيط للتفاعل (1) . بمتابعة تطور التحول نقيس الضغط P للغاز الناتج في الحوجلة . نهمل كمية غاز الأوكسجين المنحلة في الماء بالنسبة لكمية غاز الأوكسجين الناتجة من التحول . درجة الحرارة $T = 296 \text{ K}$ تبقى ثابتة و الحجم V_0 الذي يشغله الغاز في الحوجلة ثابت : $V_0 = 275 \text{ mL}$.

t(min)	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	8,0
P(t) 10^2 Pa	1020	1038	1038	1055	1063	1068	1078

t(min)	11,0	13,0	145	427	1308	1757	1896
P(t) 10^2 Pa	1084	1086	1103	1108	1111	1112	1112

1- تقدم التفاعل

نسجل : n_1 الكمية الابتدائية لشوارد الهيبوكلوريت في الحجم V_1 للمحلول الموجود في الحوجلة .

n_2 الكمية الابتدائية لشوارد الكلور في نفس هذا الحجم من المحلول .

n_3 الكمية الابتدائية لغاز الأوكسجين الموجود في الحوجلة .

أ- اشرح طريقة تحضير المحلول S_1 انطلاقا من المحلول التجاري S_0 .

ب- شكل جدول تقدم التفاعل السابق (1) .

ج- بفرض أن غاز الأوكسجين $\text{O}_2(g)$ هو غاز مثالي ، نعطي عبارة التقدم $x(t)$ للتفاعل عند اللحظة t بدلالة $P(t)$ ، $P(t=0)$ ، T و V_0 : $x(t) = [(P(t) - P(t=0)) \cdot V_0] / [R \cdot T]$ حيث $R = 8,314 \text{ (Pa m}^3\text{)/(mol . K)}$

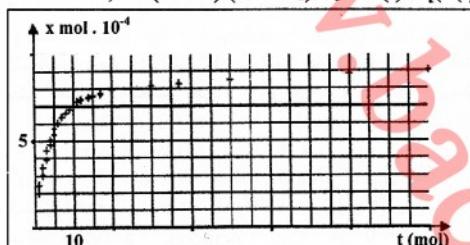
احسب $x(t_1)$ عند اللحظة $t_1 = 11,0 \text{ min}$

2- استغلال النتائج

انطلاقا من القيم المحسوبة للتقدم x ، نرسم المنحنى الموضح في الشكل المرفق و يمثل التطور مع الزمن للتقدم x للتفاعل الحادث في الحوجلة .

أ- عرف عند اللحظة t ، بعلاقة حرفية ، السرعة $v(t)$ للتفاعل الحادث في الحوجلة .

ب- كيف تتطور $v(t)$ مع الزمن ؟ برر إجابتك مستعينا بالمنحنى دون حسابات .



ج- اذكر العامل الحركي المسؤول عن تطور السرعة $v(t)$ للتفاعل مع الزمن . د- عرف زمن نصف التفاعل .

هـ- قيمة التقدم النهائي المحدد تجريبيا هو : $x_f = 1,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. باستخدام هذه القيمة ، حدد بيانيا القيمة التقريبية لزمن نصف التفاعل مع إظهارها بوضوح على المنحنى .

الحل - 13

1- أ- شرح طريقة تحضير المحلول S_1 انطلاقا من المحلول التجاري S_0 :

المحلول التجاري S_0	المحلول الإبن S_1
C_0	$C_1 = C_0/10$
V_0	$V = 250 \text{ mL}$

خلال عملية التمديد ، كمية المادة المذاب ثابتة : $C_0 \cdot V_0 = C_1 \cdot V = C_0/10 \cdot V \Rightarrow V_0 = V/10 = 25 \text{ mL}$. إذن $V_0 = 25 \text{ mL}$ هو حجم المأخوذ من المحلول التجاري لتحضير المحلول S_1 و هذا بوضعه في دورق سعته 250 mL ثم نسكب فيه الماء المقطر حتى الوصول إلى الحجم 250 mL أي تصبح كمية الماء المضافة هي 225 mL .

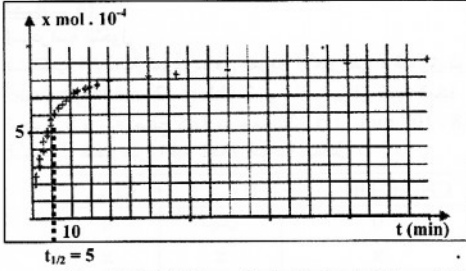
ب- جدول تقدم التفاعل السابق (1) :

معادلة التفاعل	$2 \text{ ClO}^-_{(aq)}$	$=$	$2 \text{ Cl}^-_{(aq)}$	$+$	O_2g
الحالة الابتدائية	$n_1 \text{ mol}$		$n_2 \text{ mol}$		$n_3 \text{ mol}$
الحالة الإنتقالية	$n_1 - 2x$		$n_2 + 2x$		$n_3 + x$

ب- حساب $x(t_1)$ عند اللحظة $t_1 = 11,0 \text{ min}$

$$x(t) = [(1084 \cdot 10^2 - 1020 \cdot 10^2) \cdot 275 \cdot 10^{-6}] / [8,314 \cdot 296] = 7,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

2- تعريف السرعة $v(t)$ للتفاعل الحادث في الحويلة : السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة t معرفة بالعلاقة التالية :
 $v(t) = 1/V_1 \cdot dx(t)/dt$ حيث V_1 هو حجم المحلول الثابت و x تقدم التفاعل .



b- كيفية تطور $v(t)$ مع الزمن : السرعة الحجمية للتفاعل لها علاقة مع تغير تقدم التفاعل بالنسبة للزمن (معامل توجيه المماس للمنحنى) dx/dt و بما أن dx/dt يتناقص مع الزمن إذن السرعة الحجمية كذلك تتناقص مع مرور الزمن .
c- العامل الحركي المسؤول عن تطور السرعة $v(t)$ للتفاعل مع الزمن : مع مرور الزمن ، تركيز شوارد $\text{ClO}^- (\text{aq})$ في تناقص لأنها تتفكك أي تتفاعل . و منه تركيز المتفاعلات هنا هو العامل الحركي المسؤول عن تناقص السرعة $v(t)$.
d- تعريف زمن نصف التفاعل : هي اللحظة أين :
 $x(t_{1/2}) = x_f/2$ هذا التحول تام إذن : $x(t_{1/2}) = x_{\text{max}}/2$

e- قيمة التقدم النهائي المحدد تجريبيا هو : $x_f = 1,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. باستخدام هذه القيمة ، نحدد بيانيا القيمة التقريبية

لزمن نصف التفاعل مع إظهارها بوضوح على المنحنى : $x(t_{1/2}) = x_{\text{max}}/2 = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

تحديد $t_{1/2}$ بيانيا : بالقرءة على المنحنى نجد : $t_{1/2} = 5 \text{ min}$.

التمرين 14

1- دراسة التحول

2-chloro-2- méthylpropane يتفاعل مع الماء ليعطي كحول : 2-méthylpropan-2 ol . التفاعل بطيء و تام .
يمكن نمذجة هذا التفاعل بالمعادلة التالية : $(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl} + 2 \text{H}_2\text{O} = (\text{CH}_3)_3\text{C-OH} + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq})$.
تغطي الكتلة الحجمية لـ 2-chloro-2- méthylpropane : $\rho = 0,85 \text{ g/mL}$.
تغطي : الناقية النوعية المولية الشاردية لبعض الشوارد عند 25°C :

$\lambda (\text{H}_3\text{O}^+)$	$\lambda (\text{Cl}^-)$
$349,8 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$	$76,3 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$

البروتوكول التجريبي

في دورق ، ندخل 1,0 mL من 2-chloro-2- méthylpropane و نضيف الأسيتون حتى الحصول على حجم 25,0 mL من محلول نسميه S . في بيشر ، نضع 200,0 mL من الماء المقطر و نفس فيه مسرى قياس الناقلية .
ثم عند اللحظة $t = 0 \text{ min}$ ، نسكب 5,0 mL من المحلول S في البيشر و في نفس الوقت نشغل الكرونومتر . تحريك مغناطيسي يسمح بجعل المحلول المزيج متجانس ، نسجل قيمة الناقلية النوعية للمزيج عند أزمنة مختلفة .

a- بين أن الكمية الابتدائية لـ 2-chloro-2- méthylpropane الموجودة في المزيج الأخير هي $n_0 = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

b- شكل جدول التقدم مبرزا فيه الحالة النهائية للتفاعل . ما هي العلاقة التي تربط $[\text{H}_3\text{O}^+]$ و $[\text{Cl}^- (\text{aq})]$ عند كل لحظة t ؟

c- اعط عبارة الناقلية النوعية σ للمزيج بدلالة $[\text{H}_3\text{O}^+]$ و الناقلات النوعية المولية الشاردية .

d- اعط عبارة الناقلية النوعية σ للمزيج بدلالة التقدم x للتفاعل ، الحجم V للمزيج التفاعلي و الناقلات النوعية المولية الشاردية للشوارد الموجودة في المحلول .

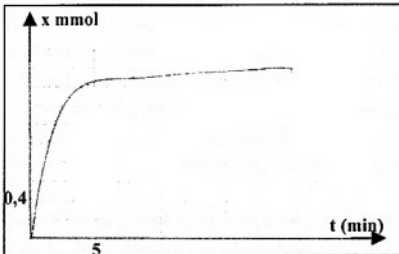
e- من أجل مدة زمنية طويلة ، الناقلية النوعية σ_∞ للمزيج لا تتغير علما أن $\sigma_\infty = 0,374 \text{ S/m}$. تحقق أن التحول المدروس هو فعلا تام .

f- اكتب عبارة النسبة σ/σ_∞ . استنتج عبارة التقدم x بدلالة σ ، σ_∞ و التقدم الأعظمي x_{max} للتفاعل .

g- من أجل : $\sigma = 0,200 \text{ S/m}$ ، ما هي قيمة x ؟

2- استغلال النتائج

العبارة المطلوبة في السؤال f- ، تسمح برسم منحنى التغيرات للتقدم x للتفاعل بدلالة الزمن . المنحنى في الشكل المرفق . عبارة السرعة الحجمية للتفاعل تعطى بالعلاقة التالية $v = 1/V \cdot (dx/dt)$ حيث V هو حجم المحلول و x هو تقدم التفاعل .



h- اشرح الطريقة التي تسمح بإيجاد السرعة بيانيا عند لحظة معينة .

b- مستعينا بالمنحنى ، حدد كيف تتطور هذه السرعة مع الزمن .

c- أذكر العامل الحركي المسؤول عن تطور السرعة $v(t)$ للتفاعل مع الزمن .

d- عرف زمن نصف التفاعل ثم قدر قيمته بيانيا .

تحقق الآن نفس التفاعل و لكن عند درجة حرارة أعلى من الأولى .

عـ ارسم كيفيا على نفس الشكل المعطى ، مظهر منحنى تغيرات التقدم x مع الزمن .
 جـ هل قيمة نصف التفاعل هي نفسها ، أقل منها أو أكبر من القيمة السابقة ؟ برر إجابتك .

الحل - 14

1- دراسة التحول

أ- الكمية الابتدائية الموجودة في المزيج الأخير هي : الدورق ذو الحجم 25,0 mL يحتوي على $V_1 = 1,0 \text{ mL}$ من 2-chloro-2- méthylpropane و هذا ما يوافق كمية المادة $n_1 = (\rho \cdot V_1)/M$. بعدها أخذنا حجم $V_0 = 5,0 \text{ mL}$ من المحلول S ومنه تصبح كمية مقسومة على 5 : $n_0 = n_1/5 = (\rho \cdot V_1)/5M = (0,85 \cdot 1,0)/(5 \cdot 92) = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.
 ب- جدول التقدم مبرزا فيه الحالة النهائية للتفاعل :

معادلة التفاعل	$\text{CH}_3)_3\text{C-Cl} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3)_3\text{C-OH} + \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$				
الحالة الابتدائية	$n_0 \text{ mol}$	زيادة	0	مهمل	0
الحالة الإنتقالية	$n_0 - x$	زيادة	x	x	x
الحالة النهائية	$n_0 - x_{\text{max}} = 0$	زيادة	$x_{\text{max}} = n_0$	$x_{\text{max}} = n_0$	$x_{\text{max}} = n_0$

ـ العلاقة التي تربط $[\text{H}_3\text{O}^+]$ و $[\text{Cl}^-]_{(\text{aq})}$ عند كل لحظة t : حسب الجدول : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-]_{(\text{aq})}$ عند كل لحظة t .

عـ عبارة σ للمزيج بدلالة $[\text{H}_3\text{O}^+]$ و الناقلات النوعية المولية الشاردية : $\sigma = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$.

دـ عبارة الناقلية النوعية σ للمزيج بدلالة التقدم x للتفاعل ، الحجم V للمزيج التفاعلي و الناقلات النوعية المولية الشاردية للشوارد الموجودة في المحلول : $\sigma = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) \cdot x/V$ لأن $[\text{H}_3\text{O}^+] = x/V$.

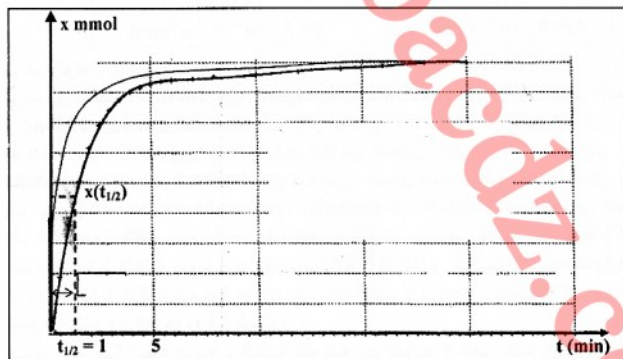
عـ التحقق أن التحول المدروس هو فعلا تام : $x_{\infty} = (\sigma_{\infty} \cdot V) / (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = n_0 = x_{\text{max}}$.

فـ كتابة عبارة النسبة σ/σ_{∞} بدلالة x ، σ_{∞} و التقدم الأعظمي x_{max} للتفاعل : $\sigma/\sigma_{\infty} = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) \cdot x_{\text{max}} / V : \sigma/\sigma_{\infty} = x/x_{\text{max}}$.

ـ من أجل : $\sigma = 0,200 \text{ S/m}$ ، قيمة x : $x = \sigma/\sigma_{\infty} \cdot x_{\text{max}} = (0,200)/(0,374) \cdot 1,8 \cdot 10^{-3} = 9,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

2- استغلال النتائج

أ- شرح الطريقة التي تسمح بإيجاد قيمة هذه السرعة ببياننا عند لحظة معينة : قيمة السرعة الحجمية عند اللحظة t تساوي إلى $dx(t)/dt$ توجيه المماس للمنحنى عند هذه اللحظة مقسوم على حجم وسط التفاعل . لتحديد هذه القيمة عند اللحظة t نرسم المماس للمنحنى $x = f(t)$ عند اللحظة t ثم نختار نقطتين منه ثم نحسب الميل و بعدها نقسم القيمة على V .
 بـ تحديد كيفية تتطور هذه السرعة مع الزمن : السرعة الحجمية للتفاعل لها علاقة مع تغير تقدم التفاعل بالنسبة للزمن



(معامل توجيه المماس للمنحنى) dx/dt .

و بما أن dx/dt يتناقص مع الزمن إذن السرعة الحجمية كذلك تتناقص مع مرور الزمن .

عـ العامل الحركي المسؤول عن تطور مع الزمن : مع مرور الزمن ، تركيز 2-chloro-2- méthylpropane في تناقص لأنها تتفكك أي تتفاعل . ومنه تركيز المتفاعلات هنا هو العامل الحركي المسؤول عن تناقص السرعة الحجمية $v(t)$.

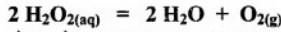
دـ تعريف زمن نصف التفاعل : هي المدة الزمنية أين يصل فيها تقدم نصف التقدم النهائي : $x(t_{1/2}) = x_f/2$ في هذا التحول لدينا : $n_0 = x_f = x_{\text{max}}$ إذن : $x(t_{1/2}) = n_0/2 = 0,9 \text{ mmol}$.

عـ رسم كيفيا على نفس الشكل المعطى ، مظهر منحنى تغيرات التقدم x مع الزمن : انظر الشكل .

ـ قيمة نصف التفاعل أقل من القيمة السابقة لأن درجة الحرارة هي عامل حركي ، إذا زادت ، تزداد معها السرعة الحجمية للتفاعل ومنه نصل إلى التقدم النهائي بسرعة أكبر أي في زمن أقل .

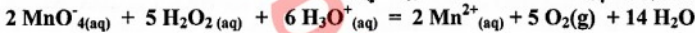
التمرين - 15

الماء الأوكسجيني التجاري هو محلول مائي لبيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 ، يستعمل كمعقم للجروح و كذا في تنظيف العدسات و كذا في عملية التبييض . بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 يدخل في التثايتين : $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}$ و $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$. في الشروط معينة ، بيروكسيد الهيدروجين يتفاعل مع نفسه بما يدعى بالتفاعل الذاتي Dismutation حسب المعادلة التالية :



هذا التفاعل بطيء في درجة عادية و لكن يمكن تسريعه بوجود وسيط . يعطى الحجم المولي في شروط التجربة : 25 L/mol
الجزء 1 : دراسة تفاعل ذاتي
a- اكتب المعادلتين النصفتين للكسدة الإرجاعية للثلاثيتين المذكورتين .
b- شكل جدول تطور الجملة .

الجزء 2 : تحديد التركيز الابتدائي لمحلول بيروكسيد الهيدروجين
الماء الأوكسجيني التجاري يباع في قارورات عاتمة و هذا لمنع تأثير الضوء الذي ينشط التحول الكيميائي السابق . القارورة المستعملة في هذه الدراسة كتب على البطاقة المصقفة عليها : ماء أوكسجيني بـ 10 حجم (eau oxygénée a 10 volumes)
الأكسجين ($\text{O}_2(\text{L})$) المتحرر من 1 L من محلول مائي لبيروكسيد الهيدروجين حسب معادلة التفاعل الذاتي في شروط نظامية من الضغط و درجة الحرارة . في البداية نعتبر أن شروط التجربة هي الشروط النظامية . قبل تحقيق المتابعة الحركية للتفاعل الذاتي نريد التأكد من المعلومة المكتوبة على بطاقة القارورة المتعلقة بعبارة الماء الأوكسجيني للمحلول التجاري المستعمل .
a- احسب القيمة المنتظرة للتركيز بالماء الأوكسجيني .
b- إنطلاق من تعريف عبارة الماء الأوكسجيني ، ما هو حجم ثنائي الأوكسجين V_{O_2} الذي يتحرر من الحجم $\text{V} = 1 \text{ L}$ للمحلول التجاري خلال التفاعل الذاتي ؟
c- احسب كمية ثنائي الأوكسجين المتشكل خلال هذا التحول .
نعتبر أن التحول السابق تام ، تحقق أن التركيز لبيروكسيد الهيدروجين $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{th}}$ لهذا المحلول التجاري (القيمة النظرية لمنتظرة) قيمتها : $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{th}} = 8,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$. للتحقق من التركيز السابق ، تحقق المعايرة لحجم $\text{V}_0 = 10,0 \text{ mL}$ من هذا المحلول بواسطة محلول برمنغنات البوتاسيوم المحمضة تركيزه $\text{C}_1 = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$. الثنائيات Ox/Red الداخلة في تفاعل المعايرة هي : $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ ، $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$. حجم برمنغنات البوتاسيوم المسكوب من أجل الحصول على التكافؤ هو : $\text{V}_{\text{eq}} = 14,6 \text{ mL}$. معادلة تفاعل المعايرة هي :



a- شاردة البرمنغنات $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$ تعطي لون بنفسجي للمحلول المائي الذي يحتويها . كيف نتنبأ بحالة التكافؤ خلال المعايرة ؟
b- ما هي العلاقة التي يمكن كتابتها بين الكمية الابتدائية لبيروكسيد الهيدروجين الموجود في البيشر (H_2O_2) و كمية شوارد البرمنغنات المضافة إلى البيشر عند التكافؤ ($\text{MnO}_4^-(\text{aq})$) ؟
c- اعط عبارة تركيز بيروكسيد الهيدروجين للمحلول التجاري $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{exp}}$ بدلالة V_0 ، C_1 و V_{eq} .
d- أثبت أنه يكون لدينا : $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{exp}} = 7,3 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$.
e- قارن هذه القيمة مع القيمة : $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{th}} = 8,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$. فسر الفرق بينهما إذا أهدأنا أخطاء الناتجة عن التجربة .

الجزء 3 : الدراسة الحركية للتفاعل الذاتي لبيروكسيد الهيدروجين
التفاعل الذاتي لبيروكسيد الهيدروجين هو تفاعل بطيء يمكن تسريعه باستعمال مثلاً شوارد الحديد $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ الموجودة في محلول كلور الحديد III أو خليط من البلاتين أو إنزيم كاتالاز موجود في الدم .
معادلة التفاعل الموافقة لهذا التحول : $2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{g})$

1- اعط تعريف الوسيط . 2- ما نوع الواسطة المحققة بواسطة خليط من البلاتين ؟
الواسطة المستعملة في التفاعل المدروس كانت بشوارد الحديد III . نمزج 10,0 mL من المحلول التجاري للماء الأوكسجيني مع 85 mL من الماء . عند اللحظة $t = 0$ ، نضيف للمزيج 5 mL من محلول كلور الحديد III . خلال مدة معينة نأخذ 10,0 mL من المزيج التفاعلي و نسكب في بيشر به ماء بارد جليدي . نعاير إذن محتوى البيشر بواسطة محلول برمنغنات البوتاسيوم و ذلك لتحديد تركيز بيروكسيد الهيدروجين الموجود في وسط التفاعل فنحصل على النتائج المدونة في الجدول :

t (min)	0	5	10	20	30	35
$[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ mol/L} \cdot 10^{-2}$	7,30	5,25	4,20	2,35	1,21	0,90

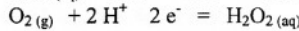
3- ارسم على ورق مليميتر تطور تركيز بيروكسيد الهيدروجين بدلالة الزمن .
4- باستعمال جدول تطور الجملة ، عبر عن تقدم التحول $x(t)$ بدلالة $n_t(\text{H}_2\text{O}_2)$ كمية بيروكسيد الهيدروجين الموجودة عند اللحظة t و الكمية الابتدائية $n_0(\text{H}_2\text{O}_2)$ لبيروكسيد الهيدروجين .
5- السرعة الحجمية v للتفاعل الكيميائي معروفة على أساس أنها مشتقة التقدم x بدلالة الزمن مقسومة على الحجم V للجملة : $v = 1/V \cdot dx(t)/dt$. مستعملا العلاقة الناتجة من السؤال 4- ، بين أن هذه السرعة v يمكن كتابة عبارتها كما يلي :
$$v = - 1/2 \cdot d[\text{H}_2\text{O}_2] / dt$$

6- مستعينا بالعلاقة السابقة و منحني تطور تركيز الماء اتأوكسجيني بدلالة الزمن ، حدد كيف تتطور سرعة التحول الكيميائي مع الزمن . اشرح الطريقة . 7- كيف نفسر تطور السرعة بهذه الكيفية ؟ 8- اعط تعريف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

- 9- بين أنه عند $t = t_{1/2}$ تكون $[H_2O_2]_{t_{1/2}} = [H_2O_2]_0 / 2$ ثم استنتج بياني قيمة $t_{1/2}$.
10- إذا كان التحول الكيميائي المدروس قد تحقق عند حرارة أعلى ، اشرح كيف يتطور زمن نصف التفاعل ؟ برر .

الحل - 15

الجزء I : دراسة التفاعل الذاتي Dismutation



b- تشكيل جدول تطور الجملة :

معادلة التفاعل	$2 H_2O_{2(aq)} = 2 H_2O + O_{2g}$		
الحالة الابتدائية	$n_0 \text{ mol}$.	0
الحالة الإنتقالية	$n_0 - 2 x$.	x
الحالة النهائية	$n_0 - 2 x_{\max}$.	$x_{\max} = V(O_2)_{\max}/V_m$

الجزء 2 : تحديد التركيز الابتدائي لمحلول بيروكسيد الهيدروجين

a- القيمة المنتظرة للتركيز بالماء الأوكسجيني : $V(O_2) = 10 \text{ L}$.

b- حجم ثنائي الأوكسجين V_{O_2} المتحرر : إذا كان التفاعل تام : $n(O_2) = x_{\max} = V(O_2)_{\max}/V_m = 10/25 = 0,4 \text{ mol}$

c- حساب كمية ثنائي الأوكسجين المتشكل خلال هذا التحول : $n_0(H_2O_2) - 2 x_{\max} = 0 \Rightarrow [H_2O_2]_{th} \cdot V - 2 x_{\max} = 0$

حيث $x_{\max} = V(O_2)_{\max}/V_m$ ومنه : $[H_2O_2]_{th} \cdot V - 2 (V(O_2)_{\max}/V_m) = 0$
أي : $[H_2O_2]_{th} = 2 \cdot V(O_2)_{\max}/V_m \cdot V = 2 \cdot 10/25 \cdot 1,0 = 0,80 \text{ mol/L}$

d- كيفية التنبؤ بحالة التكافؤ خلال المعايرة : قبل التكافؤ ، المحلول شفاف لأن شوارد البرمنغنات المضافة تتفاعل كلية . عند إضافة قطرة من البرمنغنات بعد التكافؤ مباشرة ، يصبح المحلول بنفسجي حيث أن الماء الأوكسجيني عندها يختفي كلية .

e- العلاقة التي يمكن كتابتها بين $n_0(H_2O_2)$ و $n_{eq}(MnO_4^{2-})$: $n_0(H_2O_2)/5 = n_{eq}(MnO_4^{2-})/2$ بدلالة V_0 و V_{eq} :

$$n_0(H_2O_2)/5 = n_{eq}(MnO_4^{2-})/2 \Rightarrow [H_2O_2]_{exp} \cdot V_0 / 5 = C_1 \cdot V_{eq} / 2 = (5 \cdot C_1 \cdot V_{eq}) / (2 \cdot V_0)$$

g- اثبات أنه يكون لدينا : $[H_2O_2]_{exp} = 7,3 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$: $[H_2O_2]_{exp} = (5 \cdot C_1 \cdot V_{eq}) / (2 \cdot V_0) = 7,3 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$

h- مقارنة هذه القيمة مع القيمة : $[H_2O_2]_{th} = 8,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$: القيمتين غير متساويتين و تفسير ذلك يرجع إلى أن كمية قليلة من الماء الأوكسجيني قد تفاعل مع نفسه ، هذا التفاعل بطيء في درجة الحرارة العادية .

الجزء 3 : الدراسة الحركية للتفاعل الذاتي لبيروكسيد الهيدروجين

1- تعريف الوسيط : هو الفرد الكيميائي الذي بوجوده في الوسط التفاعلي

يسرع التحول الحادث و يخرج من التفاعل كما هو بدون تغير عند نهاية التفاعل

2- نوع الوساطة المحققة بواسطة خيط من البلاتين هي وساطة غير متجانسة لأن الوسط سائل و الوسيط صلب .

3- رسم على منحنى تطور تركيز بيروكسيد الهيدروجين بدلالة الزمن :

4- عبارة تقدم التحول $x(t)$ بدلالة $n_0(H_2O_2)$ و $n_t(H_2O_2)$:

$$n_t(H_2O_2) = n_0(H_2O_2) - 2 x(t)$$

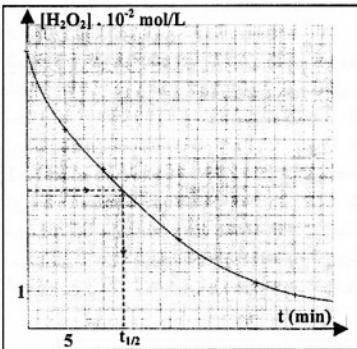
$$\Rightarrow x(t) = (n_0(H_2O_2) - n_t(H_2O_2))/2$$

5- عبارة السرعة v :

$$v = 1/V \cdot d x / d t = 1/V \cdot d (n_0(H_2O_2) - n_t(H_2O_2))/2 / d t$$

$$= 1/2 \cdot d ([H_2O_2]_0 - [H_2O_2]) / d t$$

بما أن $[H_2O_2]_0$ ثابت ، يصبح لدينا : $v = - 1/2 \cdot d ([H_2O_2]) / d t$



6- كيفية تطور سرعة التحول الكيميائي مع الزمن : $d([H_2O_2]) / d t$ يمثل معامل توجيه المماس للمنحنى $[H_2O_2]$ بدلالة الزمن عند $t = 0 \text{ min}$ هذا المعامل سالب و قيمته كبيرة أي ميلان المماس كبير و منه سرعة التحول كبيرة . و مع مرور الزمن قيمة المعامل تنقص تدريجيا بنقصان درجة الميلان للمماس و منه سرعة التحول تنقص تدريجيا .

7- تفسير تطور السرعة بهذه الكيفية : تركيز المتفاعلات هو عامل حركي . في البداية ، تركيز البيروكسيد مرتفع و منه سرعة التحول عظمى . و خلال التفاعل مع مرور الزمن كمية البيروكسيد تنقص و منه ينقص تركيزه و منه تنقص سرعة التحول .

8- تعريف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$: هي المدة الزمنية أين يصل فيها تقدم التفاعل نصف التقدم النهائي : $x(t_{1/2}) = x_f / 2$

9- تبين أنه عند $t = t_{1/2}$ تكون $[H_2O_2]_{t_{1/2}} = [H_2O_2]_0 / 2$ في هذا التحول لدينا : $n_0(H_2O_2) - 2 x_{\max} = 0$

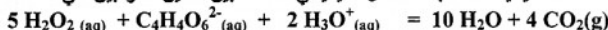
إذن : $x_{\max} = n_0(H_2O_2) / 2$. لدينا : $n_{t_{1/2}}(H_2O_2) = n_0(H_2O_2) - 2 x(t_{1/2}) = n_0(H_2O_2) - 2 x_{\max} / 2 = n_0(H_2O_2) / 2$

و منه : $[H_2O_2]_{t_{1/2}} = [H_2O_2]_0 / 2$ ومنه : $n_{t_{1/2}}(H_2O_2) = n_0(H_2O_2) - n_0(H_2O_2) / 2 = n_0(H_2O_2) / 2$

10- شرح كيفية تطور زمن نصف التفاعل ، إذا كان التحول الكيميائي المدروس قد تحقق عند حرارة أعلى : الحرارة هي عامل حركي . بزيادة درجة الحرارة تزداد سرعة التفاعل . بالحفاظ على التركيز الابتدائي ، فإن الشيء المتغير هو سرعته اختفاء المتفاعلات و منه يكون زمن نصف التفاعل أصغر .

التمرين 16-

الماء الأوكسجيني هو مادة معقمة ، يعني أنه مركب ، بواسطة الأكسدة ، يبقى من التهاب الأنسجة الحية بتعطيل الأعضاء الميكروسكوبية . يحتوي على جزيئات الماء الأوكسجيني H_2O_2 التي تستطيع أكسدة شوارد تارترات ذات الصيغة الكيميائية $C_4H_4O_6^{2-}$. المعادلة الكيميائية المنمجة للتفاعل الكيميائي الحادث بين هاذين المركبين هي :



في كل التمرين نعتبر هذا التفاعل تام .

من أجل تحقيق التفاعل الكيميائي السابق نمزج محلول من الماء الأوكسجيني تركيزه c_1 حجمه V_1 مع محلول من ملحي يحتوي على شوارد التارترات تركيزه c_2 حجمه V_2 عند درجة الحرارة $20^\circ C$. ثم نقوم بتحميض خفيف لمزيج التفاعلي . نفرض أن التحول الكيميائي يحدث في حجم ثابت . مدة هذا التفاعل الكيميائي من رتبة عدة أسابيع .

1- الدراسة الحركية للتحول الكيميائي

طالب حصل على جدول وصف تطور الجملة الكيميائية حيث : $n_1 < 5$:

معادلة التفاعل	$5 H_2O_2 (aq) + C_4H_4O_6^{2-} (aq) + 2 H_3O^+ (aq) = 10 H_2O + 4 CO_2(g)$					
	التقدم					
الحالة الابتدائية	0	n_1	n_2	زيادة	زيادة	0
الحالة الإنتقالية	x	$n_1 - x$	$n_2 - x$	زيادة	زيادة	4 x
الحالة النهائية	$x_{max} = n_1$	0	$n_2 - n_1$	زيادة	زيادة	4 n_1

a- هناك أخطاء في هذا الجدول أين هي ؟ b- اعط مظهر المنحنى الممثل لتركيز H_2O_2 بدلالة الزمن . برر إختيارك .

c- عرف السرعة الحجمية v للتفاعل بدلالة التقدم x .

d- بين أن عبارة هذه السرعة v بدلالة تركيز الماء الأوكسجيني $[H_2O_2]$ هي : $v = -1/5 \cdot d[H_2O_2]/dt$.

e- كيف تتطور هذه السرعة بدلالة الزمن ؟ f- لماذا تخضع لهذا النوع من التطور ؟ برر ذلك بيانيا دون حساب .

2- الوساطة المتجانسة

التفاعل الكيميائي السابق بطيئ جدا . حتى نتمكن من تحقيق الأكسدة لشوارد التارترات بالماء الأوكسجيني بشكل لحظي أو لحظيا يمكن إستعمال وسيط من شوارد الكوبالت II (Co^{2+}) الذي يعطي لون وردي للمحاليل .

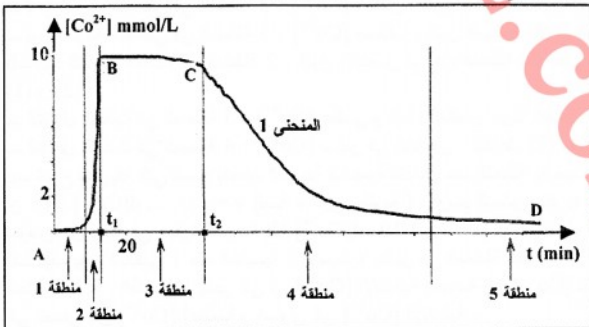
هذا الوسيط يسمح للمتفاعلات بالوصول إلى النواتج بالطريق الأفضل طاقويا . هذا الطريق يمكن نمذجته بتفاعلين كيميائيين



المزيج التفاعلي المدروس يحتوي على 60 mL من المحلول الملحي (الحاوي على شوارد التارترات $C_4H_4O_6^{2-}$) بتركيز

0,2 mol/L و 10 mL من محلول الماء الأوكسجيني تركيزه 11 mol/L و 5 mL من محلول كلور الكوبالت II

بتركيز 0,15 mol/L .



III - التطور الزمني لتركيز شوارد الكوبالت

الموجودة في المزيج التفاعلي السابق ممثل

بالمنحنى التالي :

ملاحظة : شوارد الكوبالت Co^{3+} تعطي

لون أخضر للمحاليل .

دراسة المنحنى 1

هـ في المنطقتين 2 و 4 ، المزيج التفاعلي

له لون أخضر . ما هو لون المزيج التفاعلي

في المناطق 1 ، 3 و 5 ؟ علل .

b- من بين التفاعلين الكيميائيين المقترحين

(1) و (2) : أذكر التفاعل الحادث في المنطقة

2 ، في المنطقة 3 و في المنطقة 4 برر إختيارك .

c- اشرح الطريقة التي تسمح بتحديد السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة t_3 حيث $t_3 > t_2$ ، و هذا انطلاقا من المنحنى 1

علما أن : $v = -1/10 \cdot d[Co^{3+}]/dt$ (قيمة v غير مطلوبة) .

إحدى خصائص الوسيط أنه لا يظهر في المعادلة الكيميائية للتفاعل أكسدة شوارد التارترات بالماء الأوكسجيني .

لـ كيف يبين المنحنى 1 هذه الخاصية ؟ e - كمية المادة النهائية لـ CO_2 تكون أكبر ، أصغر أو لم تتغير بوجود الوسيط ؟
 f- لماذا يمكن التكلم هنا عن وساطة متجانسة ؟

الحل = 16

1- الدراسة الحركية للتحويل الكيميائي

a- تصحيح الأخطاء في الجدول : - تحديد المتفاعل المحد : إما $x = n_1/5 \Rightarrow n_1 - 5x = 0$.
 أو $n_2 - x = 0 \Rightarrow n_2 = x$ حيث : $n_2 < 5 n_1$ إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{\max} = n_1/5 \text{ mol}$.
 إذن المتفاعل المحد هو H_2O_2 .

معادلة التفاعل		$5 \text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-} (\text{aq}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) = 10 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{CO}_2 (\text{g})$				
	التقدم					
الحالة الابتدائية	0	n_1	n_2	زيادة	زيادة	0
الحالة الإنتقالية	x	$n_1 - 5x$	$n_2 - x$	زيادة	زيادة	4x
الحالة النهائية	$x_{\max} = n_1/5$	0	$n_2 - (n_1/5)$	زيادة	زيادة	4 $n_1/5$

b- مظهر المنحنى الممثل لتركيز الماء الأوكسجيني بدلالة الزمن : منحنى دالة متناقصة . البيروكسيد متفاعل و بالتالي يتناقص تركيز المتفاعلات هو عامل حركي . في البداية ، تركيز البيروكسيد مرتفع و منه سرعة التحويل عظمى . و خلال التفاعل مع مرور الزمن كمية البيروكسيد تنقص و منه ينقص تركيزه و منه تنقص سرعة التحويل .

c- عرف السرعة الحركية v للتفاعل بدلالة التقدم x : السرعة الحركية عند اللحظة t تساوي إلى معامل توجيه المماس للمنحنى $dx(t)/dt$ عند هذه اللحظة مقسوم على حجم وسط التفاعل $v = 1/V \cdot dx/dt$.
 d- تبين أن عبارة هذه السرعة v بدلالة تركيز الماء الأوكسجيني $[\text{H}_2\text{O}_2]$ هي : $v = -1/5 \cdot d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt$:
 $n_1(\text{H}_2\text{O}_2) = n_1 - 5x \Rightarrow [\text{H}_2\text{O}_2] = (n_1 - 5x)/V \Rightarrow x = (n_1 - [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot V)/5$
 $\Rightarrow dx/dt = -1/5 \cdot d[\text{H}_2\text{O}_2] \cdot V/dt \Rightarrow v = -1/5 \cdot d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt$

e- كيفية تطور هذه السرعة بدلالة الزمن : $d([\text{H}_2\text{O}_2])/dt$ يمثل معامل توجيه المماس للمنحنى $[\text{H}_2\text{O}_2]$ بدلالة الزمن عند $t = 0$ هذا المعامل سالب و قيمته كبيرة أي ميلان المماس كبير و منه سرعة التحويل موجبة و أعظمية . و مع مرور الزمن قيمة المعامل تنقص تدريجيا بنقصان درجة الميلان للمماس و منه سرعة التحويل تنقص تدريجيا .

7- تفسير تطور السرعة بهذه الكيفية : تركيز المتفاعلات هو عامل حركي . في البداية ، تركيز البيروكسيد مرتفع و منه سرعة التحويل عظمى . و خلال التفاعل مع مرور الزمن كمية البيروكسيد تنقص و منه ينقص تركيزه و منه تنقص سرعة التحويل .

f- لماذا تخضع لهذا النوع من التطور ؟ في البداية ، تركيز البيروكسيد مرتفع و منه سرعة التحويل عظمى . و خلال التفاعل مع مرور الزمن كمية البيروكسيد تنقص و منه ينقص احتمال التصادم الفعال بين الجزيئات و منه تنقص سرعة التحويل .

2- الوساطة المتجانسة

دراسة المنحنى 1

a- لون المزيج التفاعلي في المنطقة 1 : شوارد الكوبالت II تلون المحلول باللون الوردى .
 - لون المزيج التفاعلي في المنطقة 3 : $[\text{Co}^{3+}]$ عظمى . تلون المحلول باللون الأخضر .
 - لون المزيج التفاعلي في المنطقة 5 : $[\text{Co}^{3+}]$ ضعيف . تلون المحلول باللون الوردى .

b- a- التفاعل الحادث في المنطقة 2 : اللون الأخضر في هذه المنطقة يدل على وجود Co^{3+} و Co^{2+} و منه التفاعل الحادث هو (1) و (2) .

- التفاعل الحادث في المنطقة 3 : $[\text{Co}^{3+}]$ عظمى و تبدأ بالتناقص . يبدأ التفاعل (2) .
 - التفاعل الحادث في المنطقة 4 : $[\text{Co}^{3+}]$ تستمر في التناقص . التفاعل (2) مستمر .

c- شرح الطريقة التي تسمح بتحديد السرعة الحركية للتفاعل عند اللحظة t_3 حيث $(t_3 > t_2)$ ، و هذا إنطلاقا من المنحنى 1 علما أن : $v = -1/10 \cdot d[\text{Co}^{3+}]/dt$ (قيمة v غير مطلوبة) : نرسم المماس عند t_3 ، ثم نحسب معامل توجيهه $d[\text{Co}^{3+}]/dt$.
 نعوض عن قيمته في عبارة السرعة $v = -1/10 \cdot d[\text{Co}^{3+}]/dt$ و منها نحصل على قيمته .
 لـ كيف يبين المنحنى 1 هذه الخاصية : الوسيط لا يظهر في المعادلة الكيميائية . و منه كمية Co^{2+} الابتدائية تساوي كميتها في الحالة النهائية . المنحنى 1 يشير إلى أن $[\text{Co}^{3+}]$ الابتدائية معدومة إذن $[\text{Co}^{2+}]$ تكون أعظمية . في الحالة النهائية $[\text{Co}^{3+}]$ تؤول إلى الصفر إذن $[\text{Co}^{2+}]$ أعظمية و تساوي إلى $[\text{Co}^{2+}]$ الابتدائية .

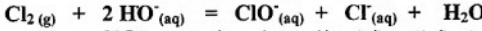
e- كمية المادة النهائية لثاني أوكسيد الكربون تكون أكبر ، أصغر أو لم تتغير بوجود الوسيط : حسب جدول التقدم :

$\text{nCO}_2 = 4 x_{\max}$. الوسيط لا يغير قيمة التقدم النهائي إذن nCO_2 النهائية هي نفسها في حالة عدم وجود الوسيط .

f- يمكن التكلم هنا عن وساطة متجانسة لأن الوسيط و المتفاعلات في نفس الحالة و هي السائلة .

عرف ماء جافيل منذ أكثر من قرنين و هو مادة مطهرة جد فعالة ضد العدوى البكتيرية و الفيروسات .

ماء جافيل محلول مائي يحتوي على كلور الصوديوم ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$) و هيبوكلوريت الصوديوم ($\text{Na}^+ + \text{ClO}^-$) و الصود ($\text{Na}^+ + \text{OH}^-$) . يصنع ماء جافيل بإتحال ثنائي الكلور الغازي في محلول الصود حسب معادلة التفاعل التالي :

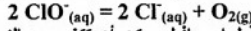


مبدأ فعالية ماء جافيل يكمن في سلوكه المؤكسد الراجع لشوارد الهيبوكلوريت $\text{ClO}^-(\text{aq})$.

في الجزائر تركيز ماء جافيل يقدر بالدرجة الكلورومترية و تمثل حجم ثنائي غاز الكلور بالتر الواجب لصناعة 1 L من المحلول شاردة هيبوكلوريت بإمكانها أكسدة الماء إلى ثنائي الأوكسجين . حيث ترجع إلى شاردة الكلور . الثنائيات Ox/Red الداخلة في

التفاعل هي : $\text{ClO}^-(\text{aq}) / \text{Cl}^-(\text{aq})$ و $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}$

1- اكتب المعادلات النصفية الإلكترونية للأكسدة الإرجاعية الموافقة . بين أن معادلة التفاعل هي :



هذا التفاعل يبين أن الدرجة الكلورومترية لماء جافيل يمكن أن تتغير مع الزمن . لدراسة شروط تخزين و حفظ ماء جافيل و مشتقاته ندرس حركية تفاعل تفككه . سلسلتين من التجارب سمحت برسم المنحنيات المعطاة في نهاية التمرين .

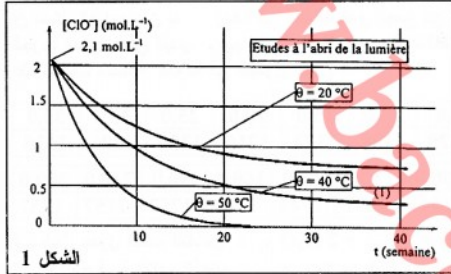
2- تعتبر المنحني في الشكل 1 لماء جافيل عند 48° .

3- شكل جدول التقدم التفاعل حرفيا . 4- حدد السرعة الحجمية للتفاعل .

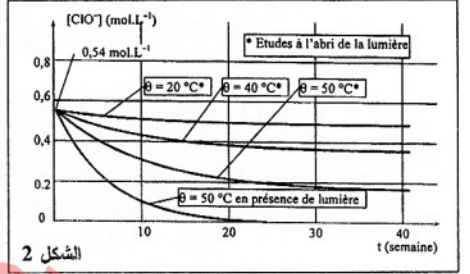
5- اكتب العلاقة بين السرعة الحجمية للتفاعل و كمية المادة لـ $\text{n}_{\text{ClO}^-(\text{aq})}$ عند t ثم عبر عن السرعة بدلالة التركيز $[\text{ClO}^-]$.

6- ما هي العوامل الحركية للتفاعل مستعينا بالمنحنيات . 4- عرف زمن نصف التفاعل .

7- عند الدرجة 40°C ، θ ، قارن بين زمن نصف التفاعل لـ ماء جافيل عند الدرجة 48° و ماء جافيل عند 12° .

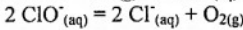
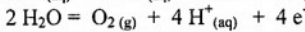


الشكل 1



الشكل 2

1- كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية : $\text{ClO}^-(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \times 2$



2- استنتاج المعادلة الإجمالية للتفاعل :

3- تشكيل جدول تقدم التفاعل حرفيا :

معادلة التفاعل	$2 \text{ClO}^-(\text{aq}) =$	$2 \text{Cl}^-(\text{aq}) +$	$\text{O}_2(\text{g})$
الحالة الابتدائية	$n_0 \text{ mol}$	0	0
الحالة النهائية	$n_0 - 2 x_{\text{max}}$	$2 x_{\text{max}}$	x_{max}

4- السرعة الحجمية للتفاعل : عند حجم كلي ثابت : $v(t) = 1/V \cdot dx/dt$ (mol/(L . semaine))

5- العلاقة بين السرعة الحجمية للتفاعل و كمية المادة لـ $\text{n}_{\text{ClO}^-(\text{aq})}$ عند اللحظة t : حسب جدول تقدم التفاعل :

$$v = 1/V \cdot dx/dt \text{ و } \text{n}_{\text{ClO}^-(\text{aq})} = n_0 - 2 x_{\text{max}} \Rightarrow x = (n_0 - \text{n}_{\text{ClO}^-(\text{aq})})/2$$

6- منه : $[\text{ClO}^-(\text{aq})] = \text{n}_{\text{ClO}^-(\text{aq})}/V$. نضع : $v = 1/V \cdot d\{n_0 - \text{n}_{\text{ClO}^-(\text{aq})}/2\}/dt = -1/2V \cdot d\{\text{n}_{\text{ClO}^-(\text{aq})}\}/dt$

$$v = -1/2 \cdot d[\text{ClO}^-(\text{aq})]/dt$$

نحصل في الأخير على :

7- العوامل الحركية للتفاعل : - الحرارة : في نفس الدرجة الكلورومترية ، سرعة التفاعل تزداد بازدياد الحرارة .

- تركيز المتفاعلات : في نفس درجة الحرارة ، في غياب الضوء ، سرعة التفاعل تكون أكبر

عند الدرجة 48° .

- الضوء : في نفس التركيز (12° درجة كلورومترية) و في نفس درجة الحرارة ($\theta = 40^\circ \text{C}$)

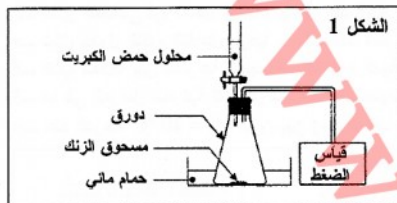
، سرعة التفاعل تزداد بوجود الضوء أكبر مما هو في حالة غيابه .

- 4ـ تعريف زمن نصف التفاعل : زمن نصف التفاعل هي اللحظة أين : $x = x_{\max}/2$.
 بـ عند الدرجة 40°C ، θ ، قارن بين زمن نصف التفاعل لـ ماء جافيل عند الدرجة 48° و ماء جافيل عند 12° :

العينة	$[\text{ClO}^-]_{\text{(aq)}}/2 = [\text{ClO}^-]_{\text{(aq)}}/2$	$t_{1/2}$
48° درجة كلورومتريّة	$2,1/2 = 1,1 \text{ mol/L}$	8 semaines
12° درجة كلورومتريّة	$0,54/2 = 0,27 \text{ mol/L}$	> 40 semaines

التجربة 18ـ

الأمطار الطبيعية حمضية لأنها تحتوي على غاز CO_2 المتواجد في الجو . من جهة أخرى إحتراق المواد المستحاثية (البترول ، الغاز ...) تنتج غاز SO_2 وغاز NO_2 التي تتأثر برطوبة الهواء الجوي لتتحول إلى حمض الكبريت و حمض الأزوت .
 تحمل هذه الأحماض بعيدا (سحب) لتسقط على شكل أمطار حمضية . عادة الأمطار المتساقطة تتساقط من سقوف المنازل و المصانع على سياتل من الزنك . المعطيات : $M_{(\text{Zn})} = 65,4 \text{ g/mol}$ ، قانون الغاز المثالي $P \cdot V = nRT$.
 التوتياء تتفاعل مع الحمض وفق المعادلة : $\text{Zn}_{(\text{s})} + 2 \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} = \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{H}_{2(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$: متابعة حركية تحول كيميائي



لدراسة هذا التحول الذي نعتبره تحولا تاما ، نحقق التجربة المبينة في الشكل (1) .

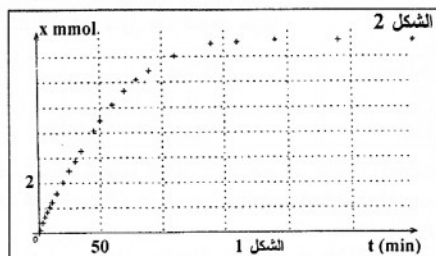
في اللحظة $t = 0$ ، نسكب بسرعة $0,50 \text{ g}$ من مسحوق الزنك (التوتياء) على $75,0 \text{ mL}$ من محلول حمض الكبريت ذي التركيز المولي بشوارد الهيدرونيوم يساوي $0,40 \text{ mol/L}$.
 إن تشكل الهيدروجين يسبب زيادة في الضغط الذي يجمع مع الضغط الجوي الموجود في البداية . قيم الضغط المقاس بجهاز التقاط الضغط عند لحظات مختلفة مدونة في الجدول التالي :

t(min)	0	1,0	3,0	5,0	7,0	9,0	11,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0
P(hPa)	1020	1030	1060	1082	1101	1120	1138	1172	1215	1259	1296	1335

t(min)	45,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	110,0	140,0	160,0	190,0	240,0	300,0
P(hPa)	1413	1452	1513	1565	1608	1641	1697	1744	1749	1757	1757	1757

1ـ شكل جدول التقدم للتفاعل : $\text{Zn}_{(\text{s})} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ = \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{H}_{2(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$:

- 2ـ استنتج قيمة التقدم الأعظمي x_{\max} . ما هو المتفاعل المحد ؟
 3ـ تعتبر أن ثنائي الهيدروجين المنطلق من التفاعل هو غاز مثالي . في كل لحظة الزيادة في الضغط $(P - P_i)$ تتناسب مع كمية المادة $n_{(\text{H}_2)}$ لثنائي الهيدروجين المتشكل و تتناسب عكسا مع V_{gaz} حجم الغاز الموجود في الدورق :
 $P_i - P_{\text{gaz}} = n_{(\text{H}_2)} RT$ ، حيث P_i يمثل الضغط المقاس في اللحظة $t = 0 \text{ s}$ ، P ، الضغط المقاس بجهاز قياس الضغط و T درجة الحرارة المطلقة للوسط (ثابتة في كل التجربة) .
 4ـ ما هي العلاقة التي تعطي التقدم x للتفاعل بدلالة $(P - P_i)$ ، V_{gaz} ، R ، T .



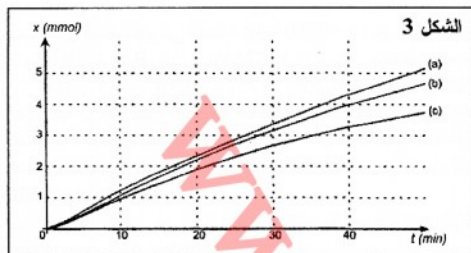
- بـ نرمز بـ P_{\max} للضغط المقاس في الحالة النهائية ،
 أكتب العلاقة التي تعطي التقدم x_{\max} بدلالة P_i ، P_{\max} ، R ، V_{gaz} ، T . استنتج العلاقة التي تعطي التقدم x :
 $x = x_{\max} (P - P_i) / (P_{\max} - P_i)$.
 بيان الشكل 2 يعطي تطور التقدم x بدلالة الزمن .
 جـ تحقق بيانيا من القيمة x_{\max} الموجودة في السؤال (2) .
 دـ بالاستعمال بجدول النتائج ، عين قيمة التقدم في اللحظة $t = 50,0 \text{ min}$. ثم تحقق منها من البيان .

هـ كيف يمكن دراسة تطور السرعة الحجمية للتفاعل خلال التحول الكيميائي المدروس من البيان ؟ فسر هذا التطور كيميائي .
 نذكر بعبارة السرعة الحجمية للتفاعل : $v = 1/V \cdot dx/dt$: حجم المحلول ، معتبر ثابت خلال التفاعل .

IIـ العوامل الحركية :

تأثير التركيز المولي لشوارد الهيدروجين . نستعمل الجهاز السابق (الشكل 1) ، و نحقق التجارب الثلاثة التالية :

التجربة	تجربة 1	تجربة 2	تجربة 3
درجة الحرارة	25 °C	25 °C	25 °C
الكتلة الابتدائية للزنك	0,50 g	0,50 g	0,50 g
شكل الزنك	مسحوق	مسحوق	مسحوق
حجم محلول حمض الكبريت المسكوب	75 mL	75 mL	75 mL
التركيز المولي الابتدائي لشوارد الهيدرونيوم	0,40 mol/L	0,40 mol/L	0,40 mol/L

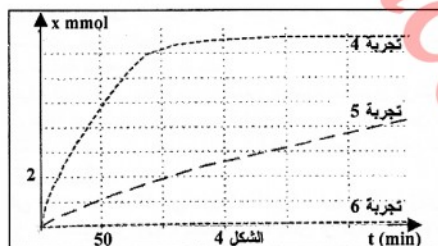


لكل من التجارب الثلاثة 1 ، 2 و 3 نرسم على الشكل 3 المنحنيات a , b , c وهي تمثل تقدم التفاعل خلال 50 دقائق الأولى .

أرفق كل منحنى من الشكل 2 رقم التجربة الموافقة له ، علل تأثير حالة و شكل الزنك : نستعمل جهاز (الشكل 1) ، ونحقق ثلاثة تجارب جديدة :

- 1- باستعمال مسحوق الزنك .
- 2- باستعمال حبات الزنك حديثة التحضير .
- 3- باستعمال حبات الزنك قديمة .

التجربة	تجربة 4	تجربة 5	تجربة 6
درجة الحرارة	25 °C	25 °C	25 °C
الكتلة الابتدائية للزنك	0,50 g	0,50 g	0,50 g
شكل الزنك	مسحوق	حبات	حبات الزنك قديمة مغطاة بطبقة من كربونات الزنك
حجم محلول حمض الكبريت المسكوب	75 mL	75 mL	75 mL
التركيز الابتدائي لشوارد الهيدرونيوم	0,50 mol/L	0,50 mol/L	0,50 mol/L



نرسم البيانات $x = f(t)$ للتجارب الثلاثة و نحصل على (الشكل 4)
 a- انطلاقا من البيانات المتحصل عليها خلال التجارب 4 ، 5 ،
 فسر تأثير سطح الزنك الملامس للمحلول على سرعة التفاعل .
 b- في وسط رطب ، الزنك يتغطى بطبقة رقيقة من كربونات الزنك
 والتي تعطي له مظهرا زلجا .
 انطلاقا من البيانات المتحصل عليها ، بين مدى تأثير طبقة كربونات
 الزنك على سرعة التفاعل .
 III- الأمطار الحمضية .

الأمطار ، الثلوج الطبيعية غير المتلوثة لها pH حامضي .
 هذه الحموضة ناتجة عن انحلال ثاني أكسيد الكربون في الماء .

معادلة التفاعل بين الماء و ثاني أكسيد الكربون تكتب على الشكل : $\text{CO}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
 في فرنسا متوسط pH السنوي لمياه الأمطار هي من رتبة 5 أي القيمة المتوسطة للتركيز المولي لشوارد الهيدرونيوم
 المتواجدة في مياه الأمطار : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5} \text{ mol/L}$
 بين أن العوامل الحركية الثلاثة المدروسة في الفقرة (2) ، تسمح بتبرير استعمال صفائح الزنك لمدة طويلة في المباني .

الحل - 18

1- متابعة حركية تحول كيميائي 1- جدول التقدم للتفاعل : $\text{Zn}_{(\text{s})} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ = \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_{2(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

معادلة التفاعل		$\text{Zn}_{(\text{s})}$	$+ 2 \text{H}_3\text{O}^+$	$= \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_{2(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$		
بالزيادة	0	$n(\text{Zn})_i$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)_i$	0	0	
بالزيادة	x	$n(\text{Zn})_i - x$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)_i - 2x$	x	x	
بالزيادة	x_{max}	$n(\text{Zn})_i - x_{\text{max}}$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)_i - 2x_{\text{max}}$	x_{max}	x_{max}	

2- استنتاج قيمة التقدم الأعظمي x_{max} و المتفاعل المحد :

إما $n(\text{Zn})_i - x = 0 \Rightarrow x = n(\text{Zn})_i = m/M = 0,50/65,4 = 7,6 \text{ mmol}$

$x_3(\text{O}^+)_i - 2x = 0 \Rightarrow x = n(\text{H}_3\text{O}^+)_i / 2 = ([\text{H}_3\text{O}^+] \cdot V) / 2 = (0,40 \cdot 75 \cdot 10^{-3}) / 2 = 15 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ أو $x_{\text{max}} = 7,6 \text{ mmol}$.
 إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{\text{max}} = 7,6 \text{ mmol}$ و منه نستنتج أن الزنك هو المتفاعل المحد .

3- ما هي العلاقة التي تعطي التقدم x للتفاعل بدلالة T و R ، V_{gaz} ، $(P - P_i)$: حسب جدول تقدم التفاعل :

$$x = [(P - P_i) \cdot V_{\text{gaz}}] / [R \cdot T] \quad \text{إذن} \quad (P - P_i) \cdot V_{\text{gaz}} = n_{(H_2)} RT \quad \text{و حسب النص} \quad n(H_2) = x$$

b- أكتب العلاقة التي تعطي التقدم x_{max} بدلالة P_{max} ، P_i ، V_{gaz} ، R و T : من أجل $P = P_{max}$ فإن $x = x_{max}$. و منه :

$$x_{\max} = [(P_{\max} - P_i) \cdot V_{\text{gaz}}] / [R \cdot T] \Rightarrow x / x_{\max} = [(P - P_i) \cdot V_{\text{gaz}}] / [R \cdot T] \cdot [R \cdot T] / [(P_{\max} - P_i) \cdot V_{\text{gaz}}]$$

$$x / x_{\max} = (P - P_i) / (P_{\max} - P_i) \Rightarrow x = x_{\max} \cdot (P - P_i) / (P_{\max} - P_i) \quad \text{و منه :}$$

جـ- التحقق من القيمة $x_{\max} = 7,6 \text{ mmol}$: من أجل $t > 200 \text{ min}$ ، $x = Cte = x_{\max}$ ، نقرأ على البيان : $x_{\max} = 7,6 \text{ mmol}$.

d- تعيين قيمة التقدم في اللحظة $t = 50,0 \text{ min}$: من أجل $t = 50,0 \text{ min}$ ، $P = 1452 \text{ hPa}$ و من جهة أخرى :

$P_i = 1020 \text{ hPa}$ نقراً : $P_{\max} = 1757 \text{ hPa}$. باستخدام العبارة السابقة :

$$x = x_{\max} \cdot (P - P_i) / (P_{\max} - P_i) = 7,6 \cdot 10^{-3} \cdot (1452 - 1020) / (1757 - 1020) = 4,5 \text{ mmol}$$

ع كفاءة در اسة تطور السرعة الحمية للتفاعل خلال التحول الكميائي المدروس من البيان : $\frac{dx}{dt} = 1/V$ ، بما أن حجم

المحلول ، معتبر ثابت خلال التفاعل إذن السرعة الحجمية للتفاعل لها علاقة مع تغير تقدم التفاعل بالنسبة للزمن (معامل توجيه

المماس للمنحني) dx/dt . و بما أن dx/dt يتناقص مع الزمن إذن السرعة الحجمية كذلك تتناقص مع مرور الزمن .

II- العوامل الحركية :

— ارفاق كل منحني من الشكل 2 رقم التجربة الموافقة له : التركيز الابتدائي لشوارد الأكسونيوم عامل حركي كلما كان مرتفعاً

$[H_3O^+]_{\text{exp1}} > [H_3O^+]_{\text{exp2}} > [H_3O^+]_{\text{exp3}} \Rightarrow v_{\text{exp1}} > v_{\text{exp2}} > v_{\text{exp3}}$ كلما كانت السرعة مرتفعة .

و من ملاحظة معاملات توجيه المماسات للمنحنيات نجد أن: $dx/dt_{\text{expl}} > dx/dt_{\text{exp2}} > dx/dt_{\text{exp3}}$:

و منه : نرفق التجربة 1 بالمنحى a و التجربة 2 بالمنحى b و التجربة 3 بالمنحى c .

a- تفسير تأثير سطح الزنك الملامس للمحلول على سرعة التفاعل : سرعة التفاعل في التجربة 4 أكبر من سرعة التفاعل في

التجربة 5 إذن مسحوق الزنك يعطي مساحة سطح التماس أكبر من الحبات و منه كلما كان سطح التماس أكبر كلما كبرت السرعة

b- تبين مدى تأثير طبقة كربونات الزنك على سرعة التفاعل : في التجربة 6 ، التقدم يزداد بشكل بطيء جدا ، تقريبا لا يوجد

تفاعل بين الزنك و المحلول الحمضي . طبقه كربونات الزنك تقي معدن الزنك من التأثير الحمضي .

III- الأمطار الحمضية .

تبيّن أن العوامل الحركية الثلاثة المدروسة في الفقرة (2) ، تسمح بتبرير استعمال صفائح الزنك لمدة طويلة في المباني :

— تركيز شوارد الهيدرونيوم : مياه الأمطار قليلة التركيز بشوارد H_3O^+ ، و منه سرعة التفاعل تكون بطيئة .

— مساحة سطح التماس للزنك :

مسألة الزنك توفر سطح تماس صغير بالنسبة لمسحوق الزنك . و هنا أيضا تصبح سرعة التفاعل بطيئة .

— طبقة كربونات الزنك : هذه الطبقة تتقصر من التماس بين معدن الزنك و مياه الأمطار الحمضية . و هنا أيضا تصبح سرعة

التفاعل بطيئة . كل العوامل الحركية تبرز استعمال صفائح الزنك لمدة طويلة في المباني .

التمرین - 19

في إطار بحث استكشافي Spéléologie ، أراد التلاميذ زيارة مغارة أين يمكن أن يصادفوا سحابة لغاز CO₂ بتركيز مرتفع .

إن استنشاق غاز CO_2 بكثافة كبيرة يمكن أن تؤدي إلى الإغماء وحتى إلى الموت . غاز CO_2 يتشكل بسبب تأثير المياه

الباطنية الحمضية على كربونات الكالسيوم CaCO_3 المتواجدة في الصخور . أستاذ الكيمياء اقترح عليهم دراسة هذا التفاعل .

المعطيات : درجة حرارة المخبر عند إجراء التجارب 25°C ، الضغط الجوي $P_{\text{atm}} = 1,020 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

قانون الغاز المثالي $PV = nRT$ حيث $R = 8,31 \text{ SI}$. الكتلة المولية : $M(\text{Ca}) = 40 \text{ g/mol}$ ، كثافة غاز بالنسبة للهواء

$d = M/29$ حيث M الكتلة المولية للغاز .

نضع في بالون كربونات الكالسيوم $\text{CaCO}_3 (s)$ و محلول حمض كلور الماء $(\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)})$ فينتج غاز CO_2 خلال

التفاعل والذي يمكن تجميعه في مخبار مدرج .

يضع أحد التلاميذ في البالون حجما $V = 100 \text{ mL}$ من محلول حمض كلور الماء تركيزه المولي $0,1 \text{ mol/L}$ و $2,0 \text{ g}$ من

كربونات الكالسيوم بينما تلميذ آخر يشغل الكرونومتر عند اللحظة $t = 0$. يسجل التلاميذ $V(\text{CO}_2)$ الناتج في لحظات مختلفة

حيث الضغط يبقى ثابتاً .

t (s)	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220
V(CO ₂)(mL)	0	29	49	63	72	79	84	89	93	97	100	103

t (s)	240	260	280	300	320	340	360	380	400	420	440
V(CO ₂)(mL)	106	109	111	113	115	117	118	119	120	120	121

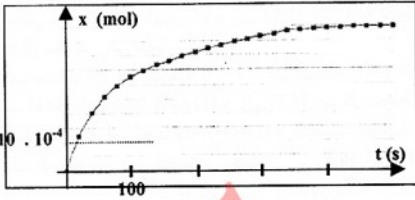
التحول الكيميائي الحادث يتمذج بالمعادلة التالية : $\text{CaCO}_3(s) + 2 \text{H}_3\text{O}^+(aq) = \text{Ca}^{2+}(aq) + \text{CO}_2(g) + 3 \text{H}_2\text{O}(l)$

1- احسب كثافة غاز CO_2 بالنسبة للهواء . في أي مناطق من المغارة يمكن لهذا الغاز أن يتكاثف ؟

2- عين كمية المادة الابتدائية لكل متفاعل .

3- قدم جدولاً لتقدم التفاعل . استنتج قيمة التقدم الأعظمي x_{\max} ثم حدد المتفاعل المحد

4- هـ عبر ، في اللحظة t ، عن التقدم x بدلالة $V(\text{CO}_2)$ ، درجة الحرارة T ، الضغط P وثابت الغاز المثالي R ثم احسب قيمته عند اللحظة $t = 20 \text{ s}$.



b- احسب الحجم الأعظمي لغاز CO_2 الذي يمكن الحصول عليه في شروط التجربة . هل التحول تاما ؟

5- بعد حساب قيم التقدم x في اللحظات السابقة ، رسم التلاميذ البيان $x = f(t)$ الممثل في الشكل المرفق .

هـ اعط عبارة السرعة الحجمية للتفاعل بدلالة x و حجم الوسط التفاعلي V_s . كيف تتغير هذه السرعة ؟

b- عرف زمن نصف التفاعل ثم عين قيمته من البيان .

6- إذا كانت درجة حرارة المغارة المراد استكشافها أقل من 25°C .

هـ ما هو تأثير انخفاض درجة الحرارة على سرعة التفاعل عند اللحظة $t = 0$.

b- ارسم كيفيا مع البيان السابق شكل المنحنى $x = g(t)$ لتقدم التفاعل في هذه الحالة .

7- إن التحول السابق يمكن أن يتابع بواسطة قياس ناقليّة الوسط التفاعلي في كل لحظة .

هـ ما هي الشوارد المتواجدة في الوسط التفاعلي ؟ ومن هي الشاردة الخاملة كيميائيا (تركيزها لا يتغير) ؟

b- نلاحظ تجريبيا تناقص في الناقليّة النوعية σ للوسط التفاعلي ، برر هذه الملاحظة (دون أي حساب) ، علما أن عند

25°C : $\lambda_{\text{Cl}^-} = 7,5 \text{ mS} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$ ، $\lambda_{\text{Ca}^{2+}} = 12 \text{ mS} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$ ، $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35 \text{ mS} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$

c- احسب σ_0 عند اللحظة $t = 0$. d- بين أنه توجد علاقة بين σ و التقدم x بحيث : $\sigma = 4,25 - 580 \cdot x$

e- احسب σ من أجل التقدم الأعظمي x_{\max} .

الحل - 19

1- احسب كثافة غاز CO_2 بالنسبة للهواء : $d = M/29 = 44/29 = 1,5$. إذن CO_2 أكبر كثافة من الهواء و منه غاز CO_2 يتكاثف في المناطق السفلى للمغارة .

2- تعيين كمية المادة الابتدائية لكل متفاعل :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = C \cdot V_s = 0,100 \cdot 0,1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(\text{CaCO}_3) = m/M = 2,0 / 100 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

3- جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$\text{CaCO}_3(s)$	$+ 2 \text{H}_3\text{O}^+(aq)$	$= \text{Ca}^{2+}(aq) + \text{CO}_2(g) + 3 \text{H}_2\text{O}(l)$
بالزيادة	0	$2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	$1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
الحالة أثناء التحول	x	$2,0 \cdot 10^{-2} - x$	$1,0 \cdot 10^{-2} - 2x$
الحالة النهائية	x_{\max}	$2,0 \cdot 10^{-2} - x_{\max}$	$1,0 \cdot 10^{-2} - 2x_{\max}$

إما $1,0 \cdot 10^{-2} - 2x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ أو $2,0 \cdot 10^{-2} - x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{\max} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. ومنه نستنتج أن شوارد الهيدرونيوم هي المتفاعل المحد .

4- هـ عبارة التقدم x : حسب معادلة التفاعل الغاز الوحيد المنطلق هو CO_2 ، لدينا : $n(\text{CO}_2) = x$ ، ومنه :

$$P_{\text{atm}} V(\text{CO}_2) = n(\text{CO}_2) R T \Rightarrow P_{\text{atm}} V(\text{CO}_2) = x R T \Rightarrow x = [P_{\text{atm}} V(\text{CO}_2)] / [R T]$$

— قيمته عند اللحظة $t = 20 \text{ s}$: من الجدول : $t = 20 \text{ s}$: $V(\text{CO}_2) = 29 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$: $x = [P_{\text{atm}} V(\text{CO}_2)] / [R T] = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

b- احسب الحجم الأعظمي لغاز CO_2 : $V(\text{CO}_2)_{\max} = [x_{\max} \cdot R T] / [P_{\text{atm}}] = 1,21 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 = 121 \text{ mL}$

نلاحظ أن $V(\text{CO}_2)_{\max} = V(\text{CO}_2)_f$ عند اللحظة $t = 440 \text{ s}$: إذن $x_{\max} = x_f$ ومنه التحول تام .

كـ هـ عبارة السرعة الحجمية للتفاعل بدلالة x و حجم الوسط التفاعلي V_s : $v = 1/V_s \cdot dx/dt$. السرعة الحجمية للتفاعل لها علاقة مع تغير تقدم التفاعل بالنسبة للزمن (معامل توجيه المماس للمنحنى) dx/dt . و بما أن dx/dt يتناقص مع الزمن إذن السرعة الحجمية كذلك تتناقص مع مرور الزمن .

b- تعريف زمن نصف التفاعل : هي المدة الزمنية أين يصل فيها تقدم التفاعل نصف التقدم النهائي : $x(t_{1/2}) = x_f/2$

في هذا التحول لدينا : $x_f = x_{\max}$: إذن : $x(t_{1/2}) = x_{\max}/2 = 0,9 \text{ mmol}$. نقرأ على المنحنى : $t_{1/2} = 57 \text{ s}$.

كـ هـ إذا انخفضت درجة الحرارة فإن سرعة التفاعل عند اللحظة $t = 0$ تكون أصغر مما هو عند 25°C .

٦- رسم كيفيا مع البيان السابق شكل المنحنى $x = g(t)$ لتقدم التفاعل في هذه الحالة : انظر الشكل . قيمة التقدم النهائي لم تتغير و الذي يتغير هو لحظة الوصول إليها حيث تتطلب زمن أكبر من 440 s للوصول إليها .
 ملاحظة : من أجل $t = 500$ s فإن $dx/dt \neq 0$ حيث التفاعل لم ينتهي .
 7- ا- الشوارد المتواجدة في الوسط التفاعلي هي : $H_3O^+(aq)$ ، $Ca^{2+}(aq)$ ، $Cl^-(aq)$. - الشاردة الخاملة هي : $Cl^-(aq)$.
 ب- تبرير تناقص الناقلية النوعية σ للوسط التفاعلي : حسب المعادلة ، حتى تتشكل شاردة واحدة من الكالسيوم $Ca^{2+}(aq)$ يجب أن تختفي شاردتين من الهيدرونيوم $H_3O^+(aq)$ التي قيمة ناقليتها النوعية المولية الشاردية أكبر مما هي للكالسيوم و منه الناقلية النوعية σ للوسط التفاعلي تنقص .

ج- حساب σ_0 عند اللحظة $t = 0$: عند اللحظة $t = 0$ لا توجد شوارد الكالسيوم و منه :

- العلاقة التي تربط $[H_3O^+]$ و $[Cl^-(aq)]$ عند كل لحظة t : حسب الجدول : $[H_3O^+] = [Cl^-(aq)] = C$ عند كل لحظة t .

د- عبارة σ للمزيج بدلالة $[H_3O^+]$ و الناقلات النوعية المولية الشاردية : $\sigma_0 = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot C = 4,25 \text{ S/m}$.

هـ- العلاقة بين σ و التقدم x بحيث : $\sigma = 4,25 - 580 \cdot x$.

$$\sigma = \lambda_{H_3O^+} [H_3O^+] + \lambda_{Cl^-} [Cl^-] + \lambda_{Ca^{2+}} [Ca^{2+}]$$

$$\sigma = \lambda_{H_3O^+} (C V - 2x)/V_s + \lambda_{Cl^-} \cdot C + \lambda_{Ca^{2+}} \cdot x/V_s$$

$$\sigma = \lambda_{H_3O^+} \cdot C - 2x\lambda_{H_3O^+}/V_s + \lambda_{Cl^-} \cdot C + \lambda_{Ca^{2+}} \cdot x/V_s$$

$$\sigma = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot C + x/V_s [-2\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Ca^{2+}}]$$

$$\sigma = \sigma_0 + x/V_s [-2\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Ca^{2+}}] = 4,25 + x/(0,1 \cdot 10^{-3}) [-2 \cdot 35 \cdot 10^{-3}] + 12 \cdot 10^{-3}$$

و منه : $\sigma = 4,25 - 580 \cdot x$.

ز- حساب σ من أجل التقدم الأعظمي x_{max} : $\sigma = 4,25 - 580 \cdot x_{max} = 1,35 \text{ S/m}$.